Zur Kenntnis des deutschen Fichtenharzes.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

an der

Georg August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Hermann Engelhardt
aus Uslar im Solling.

Göttingen 1924.
Druck der Dieterichschen Universitäts-Buchdruckerei (W. Fr. Kaestner)

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät.

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Juni 1924.

Referent: Herr Prof. Dr. Windaus.
Korreferent: Herr Prof. Dr. Wienhaus.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Dem Andenken meines lieben Vaters.

Vorliegende Arbeit wurde im allgemeinen chemischen Laboratorium der Universität Göttingen unter Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Wienhaus in der Zeit vom Wintersemester 1920/21 bis Wintersemester 1921/22 angefertigt.

Es sei mir gestattet, Herrn Prof. Wienhaus auch an dieser Stelle für seine bereitwillige Unterstützung und Anleitung bei meinen Arbeiten meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Inhaltsübersicht.

Seite

I. Einleitung 7

II. Untersuchungen der kristallisierten Harzsäuren 7

a) Bisherige Untersuchungen, namentlich über die Fichtenharzsäuren 7

b) Eigene Untersuchungen über Säuren aus dem Fichtenharz . 15

α) Darstellung der Abietinsäure und Versuche über die Abhängigkeit ihrer Eigenschaften von der Vorbehandlung . 15

β) Darstellung und Eigenschaften der Sylvinsäure 19

γ) Vergleich der beiden Säuren bei der Anlagerung von

1. Wasserstoff in Gegenwart von Palladium 22

2. Hydroxyl durch Kaliumpermanganat 25

3. Sauerstoff durch Autoxydation 31

4. Ozon 36

δ) Verhalten der Säureozonide bei der kat. Hydrierung . . . 40

III. Untersuchungen des Terpentinöls aus dem Fichtenharz . . . 40

a) Bisherige Untersuchungen 40

b) Eigene Untersuchungen 42

IV. Para-cumarsäure als Bestandteil des Fichtenharzes 50

V. Zusammenfassung der Ergebnisse 53

I. Einleitung.

Zu den noch recht wenig bekannten Gebieten der Chemie der Naturstoffe gehört die Chemie der Harze. Die Ergebnisse der Forschung entsprechen durchaus nicht der bisher aufgewandten großen Mühe, und die Ursache dafür liegt in der Mannigfaltigkeit und den Eigenschaften der Harzbestandteile.

Über die am häufigsten bearbeiteten Koniferenharze finden sich in der Literatur sehr viele Unklarheiten. Oft sind diese dadurch herbeigeführt, daß die früheren Autoren es versäumten, den Ursprungsort oder die Vorbehandlung des zur Verarbeitung kommenden Harzes anzugeben, häufiger aber noch dadurch, daß teils gleiche Säuren verschiedene Namen, teils isomere Säuren dieselben Namen erhalten haben. Im allgemeinen darf man wohl sagen, daß fast jede neue Bearbeitung dieser Produkte neue Namen mit sich gebracht hat.

II. Untersuchungen der kristallisierten Harzsäuren.

a) Bisherige Untersuchungen, namentlich über die Fichtenharzsäuren.

Das Harz der Fichte oder Rottanne (Picea vulgaris Lk.; Picea excelsa Lk.; Pinus abies L.), dessen Untersuchung vorliegende Arbeit gilt, ist schon einige Male bearbeitet worden. Als erster fand Baup[1]) im Fichtenharz von Pinus abies L. eine schön kristallisierende Säure,

1) Ann. chim. phys. **31**, 108 [1826].

die er mit dem Namen „acide abiétique“ belegte und von einer „acide pinique“ unterschied, die er aus französischem Kolophonium gewann. Aber schon Unverdorben[1]) legte seiner Säure aus dem Harz von Pinus abies aus der Provinz Sachsen den Namen „Silvinsäure“ bei. Außerdem fand er noch in demselben Material zu etwa 40 % eine amorphe Säure, die er „Pininsäure“ nannte. Maly[2]) zog bei seinen Untersuchungen über das amerikanische Kolophonium auch das Harz der Rottanne (Pinus abies L.) heran, das er in der Umgebung von Graz selbst gesammelt hatte. Aus dem nach Vertreiben des ätherischen Öls erhaltenen Kolophonium isolierte er mit Hilfe wässrigen Alkohols eine kristallisierte Säure, deren Silbersalz alle Eigenschaften des abietinsauren Silbers aus amerikanischem Kolophonium zeigte. Das Burgunderpech, ein mit Wasser gekochtes Fichtenharz aus dem Berner Jura, verarbeitete Flückiger[3]). Aus der alkoholischen Lösung erhielt er bei Abkühlung Kristalle, die sich nicht umkristallisieren ließen, jedoch gut kristallisierte Ammonium-, Kalium- und Natriumsalze lieferten. Ducomnum[4]) konnte nach den Methoden Flückigers und Malys keine kristallisierten Säuren aus dem Harz von Picea vulgaris Lk. erhalten. Er löste daher das Harz in einem Gemisch von gleichen Teilen Alkohol und Eisessig und erhielt so nach Wochen eine ganz minimale Menge einer Säure (aus 2 kg Harz 5 g Säure), die er als „Abietinsäure“ bezeichnete. Dem bei 165° schmelzenden Produkt gab er die Formel $C_{40}H_{56}O_4$. Entgegen Flückigers Angaben stellte er fest, daß das Ammonsalz dieser Abietinsäure nicht kristallin, sondern gelatineartig ist. Tschirch und Brüning[5])

1) Pogg. ann. **11**, 27 [1827].
2) Ann. **129**, 101 [1864].
3) J. pr. Chem. **101**, 235 [1867].
4) Etudes sur les acides cristallisables des abiétinées. Thèse, Bern [1882].
5) Arch. d. Pharm. **238**, 487 [1900].

wählten als Untersuchungsmaterial Juraterpentin aus Soulce. Die trockene Destillation dieses Produktes lieferte neben Ameisensäure und Essigsäure auch Bernsteinsäure. Beim Ausziehen mit Wasser erhielten sie einen sogenannten Bitterstoff in amorpher Form. Im übrigen bedienten sie sich zur Isolation der Harzsäuren der langwierigen Methode des erschöpfenden Ausschüttelns der ätherischen Harzlösungen mit Ammonium- und Natriumkarbonatlösung. Die an Ammonkarbonat übergetretene „Picea-Pimarinsäure" (Smp. 130—132°) machte 2—3 % des gereinigten Harzes aus, war amorph und optisch inaktiv. Die mit Soda ausgeschüttelte Säure betrug ca. 50 % des Ausgangsmaterials. Durch Umkristallisieren erhielten die Autoren kristallisierte, optisch inaktive „Picea-Pimarsäure" (Smp. 144—145°) von der Formel $C_{20}H_{30}O_2$. Die Mutterlaugen, in denen der weitaus größte Teil der durch Ausschütteln mit Sodalösung erhaltenen Säuren steckte, ließen sich nicht mehr zur Kristallisation bewegen. Durch Fällen mit Bleiacetat in alkoholischer Lösung trennten die Verfasser das amorphe Säuregemisch in die ebenfalls amorphen, optisch inaktiven „α-Pimarol"- (Smp. 94°, unlösl. Bleisalz) und „β-Pimarol"säure[1]) (Smp. 95°, lösl. Bleisalz). Die Anwendung des gleichen Verfahrens auf Siebenbürgisches Terpentin (Picea vulgaris Lk.) durch Tschirch und Koch[1]) führte wiederum zu Essig-, Ameisen- und Bernsteinsäure und einem Bitterstoff. Durch Ammonkarbonat wurde eine amorphe, optisch inaktive, petroläther-unlösliche „Pici-Pimarsäure" (Smp. 130—135°) erhalten, durch Natriumkarbonat kristalline „Picea-Pimarsäure" mit denselben Eigenschaften wie die aus dem Juraterpentin isolierte. Die Mutterlaugen der Picea-Pimarsäure wurden wiederum durch Behandeln mit Bleiacetat in die amorphen „α- und β-Pici-Pimarolsäuren" vom Smp. 95—96° bzw. 93—94° geschieden. Vesterberg[2]) schied

1) Arch. Pharm. **272** [1902]. 2) Ber. **38**, 4132 [1905].

aus schwedischem Fichtenharz (von Abies excelsa. D.C.) große Kristalle ab, die sich gegen Ammoniak wie Abietinsäure verhielten, also mit dieser Base nur gallertartige Salze lieferten, während von der Pimarsäure bekannt ist, daß sie ein kristallisiertes Ammoniumsalz gibt. In einer Untersuchung von Fichtenharz (Pinus abies L.) aus der Umgebung von Stockholm unterschieden Klason und Köhler[1]) zwischen Sommer- und Winterharz. Das letztere, das sich unter der Borke des Baumes fand, stellte eine analysenreine Mischung von Harzsäuren des Typus $C_{20}H_{30}O_2$ dar (Smp. 140°; $[\alpha]_D = -150,46°$). Beim Umkristallisieren aus Alkohol erhielten die Verfasser blätterförmige Kristalle vom Smp. 144—148° und $[\alpha]_D = -165,8°$. Aus der Erhöhung des Schmelzpunktes und Drehungsvermögens nach dem Umkristallisieren schlossen Klason und Köhler auf das Vorliegen von wenigstens 2 Säuren, von welchen die linksdrehende die schwerer lösliche ist. Diese Säuren wurden „Sapinsäuren“ genannt. Sie erwiesen sich als leicht autoxydierbar. Durch Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr mit Alkohol bis auf 100° wurde das Drehungsvermögen von $[\alpha]_D = -145,0°$ bis auf $[\alpha]_D = -47,8°$ herabgedrückt. Bei der Vakuumdestillation von dem in Petroläther löslichen Teil des Sommerharzes wurden isomere, in jeder Hinsicht stabilere Säuren erhalten. Über die Ammonsalze und durch fraktionierte Kristallisation konnte dieses „Kolophonsäure“-Gemisch in die linksdrehende α-Kolophonsäure (Smp. 198—199°, $[\alpha]_D = -60°$) und die β-Kolophonsäure (Smp. 168—173°, $[\alpha]_D = +52°$) zerlegt werden. Einige Jahre später hatte Köhler[2]) während einer Reise im Berner Oberland Gelegenheit, Studien über das Vorkommen der „Laevo-Pimarsäure“, die er in fast reiner Form an dem Stamme der Rottanne (Picea excelsa Lk.) fand, zu machen. Außerdem

1) J. pr. Chem. [2] **73**, 337 [1906].
2) J. pr. Chem. **85**, 524 [1912[.

stellte er fest, daß ein Öl, das er unter der Borke einer Fichte abzapfte, bei Luftzutritt schnell kristallin wurde, in einer Kohlensäure-Atmosphäre aber die ursprüngliche Beschaffenheit behielt. Diese letzte Beobachtung führte ihn zu der Annahme, daß die Harzsäuren aus einem Terpenaldehyd durch Sauerstoffaufnahme entstehen. Er formuliert den Vorgang folgendermaßen:

$$2\,C_9H_{15}.CH = O + O \rightarrow C_{19}H_{29}COOH + H_2O.$$

In einer späteren Arbeit stellte Köhler[1]) fest, daß α-Kolophonsäure und Abietinsäure trotz Übereinstimmung in der Kristallform und in den gallertartigen Ammonsalzen von einander verschieden sind, worauf ja auch Schmelzpunkte und optisches Drehungsvermögen hinweisen. Beim Erhitzen der natürlichen Harzsäuren wandeln sich diese um und es entstehen Gruppen von Kolophonsäuren. Die nähere Untersuchung der im Berner Oberland aufgefundenen Laevopimarsäure ergab völlige Identität dieser Säure mit der von Vesterberg zufällig einmal erhaltenen Laevopimarsäure aus Galipot. Tschirch und Binder[2]) befaßten sich mit der Zerlegung des Harzes von Picea vulgaris S. var. montana Schur. aus Siebenbürgen. Einerseits verarbeiteten sie das unveränderte wie auch das zuvor geschmolzene Harz mit Alkohol, anderseits wandten sie jedoch die Methode des Ausschüttelns der ätherischen Lösungen mit Alkalikarbonat an. Nach dem ersten Verfahren erhielten sie Kristalle, die sie mit Bleiacetat in eine „Laevo-“ und eine „Dextropiceapimarsäure“ $C_{20}H_{30}O_2$ von $[\alpha]_D = -21^0\,2'$ bzw. $+5^0\,13'$ zerlegten. Das zweite Verfahren führte neben amorphen Produkten zu den kristallisierten „α-, β-, γ-, δ-Piceapimarsäuren“, die sich nur durch ihr verschieden starkes Drehungsvermögen, durch ihr verschiedenes Verhalten beim Ausschütteln mit Alkalikarbonatlösung und durch die verschiedene Löslichkeit

1) J. pr. Chem. **85**, 534 [1912].
2) Arch. d. Pharm. **252**, 547 [1914].

ihrer Bleisalze unterscheiden. Die letzte Arbeit auf dem Gebiete der Fichtenharzchemie ist die von Lambrecht[1]). Um ein möglichst einheitliches und für vergleichende Untersuchungen immer wieder leicht zu beschaffendes Ausgangsmaterial zu haben, sammelte dieser das Harz von Picea excelsa Lk. in der Nähe Göttingens. Er stellte an Hand der Literatur fest, daß die Jodzahlbestimmungen kein geeignetes Kriterium für die Feststellung der Anzahl Äthylenbindungen in der Harzsäuremolekel sind, sondern sich die katalytische Hydrierung, die im Falle der Abietinsäure und des Kolophoniums von Wienhaus[2]) zuerst vorgenommen wurde, als geeigneter erweist. Für das weitere Studium der Abietinsäure empfiehlt er die weniger zur Autoxydation neigende „Dihydroabietinsäure", die er in eine kristallisierte Dinitroverbindung, in ein Säurechlorid und Amid überführte. Die Hydrierung eines als einheitlich anzusehenden Lithiumsalzes der Abietinsäure ergab mindestens 2 isomere Dihydroverbindungen.

Der Wichtigkeit halber möchte ich noch die Arbeiten Aschans[3]) und Virtanens[4]) anführen, obgleich sie kein Fichtenharz, sondern ein Produkt der Kiefer zum Gegenstand haben. Beide Forscher wählten zu ihrer Untersuchung die „Pinabietinsäure", eine echte Harzsäure, die sie aus Kiefernöl oder Tallöl, einem Nebenprodukt der Sulfatcellulosefabrikation gewonnen hatten. Über Analysen, Molekulargewichtsbestimmungen und das optische Drehungsvermögen der Säure wird von Aschan und Ekholm[5]) berichtet. Virtanen[6]) beschäftigte sich eingehend mit der Konstitutionsermittlung der Pinabietinsäure. Seine Ergebnisse seien wörtlich wiedergegeben:

---

1) Diss. Göttingen, Juni 1920.
2) Wienhaus, Habilitationsschrift, Göttingen 1914.
3) Ann. **424**, 117 [1921].
4) Ann. **424**, 150 [1921].
5) Ann. **424**, 133 [1921].
6) Ann. **424**, 150 [1921].

I. „Die Pinabietinsäure, $C_{20}H_{30}O_2$, gehört, wie schon Aschan fand, zu der Abietinsäuregruppe und ist wahrscheinlich mit der Abietinsäure Johanssons identisch.

II. Die Pinabietinsäure ist schwer esterifizierbar und die erhaltenen Ester werden schwer verseift. Dieses scheint für die Harzsäuren charakteristisch zu sein.

III. Das Chlorid der Pinabietinsäure zersetzt sich bei der Vakuumdestillation unter Abspaltung von Kohlenoxyd und Salzsäure, wobei der Kohlenwasserstoff $C_{19}H_{28}$ entsteht. Derselbe Kohlenwasserstoff entsteht auch direkt aus der Säure beim Erhitzen unter Abspaltung von Kohlenoxyd und Wasser.

IV. Der entstandene Kohlenwasserstoff, Pinabietin, ist ein Methyloktohydroreten. Dieses geht daraus hervor, daß aus dem Kohlenwasserstoff beim Erhitzen mit Schwefel Reten und bei der Oxydation Trimellitsäure entsteht. Die Stellung einer Methylgruppe ist noch nicht sicher festgestellt worden.

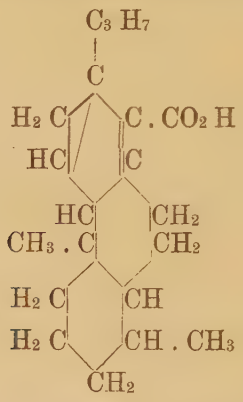
V. Die Pinabietinsäure ist ungesättigt und enthält eine Doppelbindung und einen Dreiring. Diese Auffassung findet eine Bestätigung in dem Verhalten der Säure zu Wasserstoff, Brom und Bromwasserstoff, sowie in den Molrefraktionen der Ester. Alle Beobachtungen stehen im Einklang mit dieser Behauptung.

VI. Aus Pinabietinsäure entsteht beim Erhitzen mit Schwefel Reten.

VII. Die Molrefraktionen der Pinabietinsäureester beweisen, daß in dem Molekül der Säure kein aromatischer Ring vorhanden ist. Die Säure muß darum, weil sie nur eine Doppelbindung enthält, nach der Formel $C_{20}H_{30}O_2$ tetracyklisch sein. Weil aus der Säure Methyloktohydroreten und Reten entstehen, muß die Pinabietinsäure einen hydrierten Retenkern enthalten.

VIII. Weil aus der Pinabietinsäure der Kohlenwasserstoff „Pinabietin“ $C_{19}H_{28}$ von oben erwähnter Formel entsteht, müssen die Doppelbindung, der Dreiring und die

Karboxylgruppe in dem Sechsringe, an welchem die Isopropylgruppe sich befindet, liegen. Die große Beständigkeit gegen Alkalien und Säuren deutet darauf hin, daß die Doppelbindung die α-, β-Stellung zum Karboxyl einnimmt. Weil die Doppelbindung und der Dreiring dazu noch am wahrscheinlichsten in konjugierter Stellung zu einander sind, kann die Pinabietinsäure durch folgende Formel dargestellt werden, in welcher aber die Stellungen der Doppelbindungen, des Dreiringes und der Karboxylgruppe noch nicht mit völliger Sicherheit festgestellt sind.



IX. Beim Nitrieren der Pinabietinsäure mit rauchender Salpetersäure entsteht Dinitropinabietinsäure, die in ihren Eigenschaften, den Schmelzpunkt ausgenommen, vollkommen der entsprechenden von Johansson erhaltenen Nitroverbindung gleicht. Die Analysen stimmen gut mit der Formel $C_{20}H_{28}(NO_2)_2O_2$, so daß man keinen Grund hat, nach Johansson für die Säure ein größeres Molekül anzunehmen.

X. Das Drehungsvermögen der Pinabietinsäure variiert sehr nach den Lösungsmitteln (Aschan und Ekholm). Im Benzol und dessen Homologen ist das Drehungsvermögen positiv, in anderen Lösungsmitteln dagegen negativ. Dieselbe Eigentümlichkeit zeigen auch die Ester.“

b) Eigene Untersuchungen über Säuren aus dem Fichtenharz.

α) Darstellung der Abietinsäure und Versuche über die Abhängigkeit ihrer Eigenschaften von der Vorbehandlung.

Das zur Darstellung meines Ausgangsmaterials erforderliche Fichtenharz von Picea excelsa Lk. wurde von mir persönlich im Revier der Oberförsterei Knobben (Uslar im Solling) in der Zeit von Anfang September bis Januar gesammelt. Wegen der geringen Ergiebigkeit des Harzflusses erweisen sich ja Herbst und Winter nicht gerade zur Harzung ratsam, doch ließ ich mich von den Untersuchungen Klasons und Köhlers[1]) und Lambrechts[2]) leiten, die zeigten, daß im Sommer gesammeltes Fichtenharz weit schwerer zur Kristallisation zu bringen ist als Winterharz. Der Grund für diesen Unterschied ist wohl darin zu suchen, daß die erhöhte Temperatur des Sommers die Autoxydation und die Polymerisation des Terpentinöls und auch die Autoxydation der Harzsäuren sehr begünstigt.

Das zähe, weißgelbliche bis rotbraune Harz wurde mit Methylalkohol gewaschen, darauf im Soxhlet mit Äther extrahiert und so von Holz, Nadeln und sonstigen Verunreinigungen befreit. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels hinterblieb im Kolben ein zäher, dunkelrotbrauner Syrup, der mit Methylalkohol angerührt sich selbst überlassen wurde. Die Kristallisation ergab 3 Fraktionen, die nach mehrfachem Umkristallisieren aus Methylalkohol völlig weiß waren und einheitlich erschienen.

Fraktion I. Smp. 152—153°.

Drehungsvermögen: 0,5 gr mit Äther auf 10 ccm gebracht. $\alpha_D = -4^0\,28'$; $[\alpha]_D = -89{,}33^0$.

Fraktion II. Smp. 136—142°.

Drehungsvermögen: 1,2771 gr zu 10 ccm in Äther gelöst. $\alpha_D = -10^0\,28'$; $[\alpha]_D = -81{,}99^0$.

1) J. pr. Chem. [2] **73**, 337 [1906].
„ „ „ **85**, 523 und 534 [1912].
2) Diss. Göttingen, 1920.

Fraktion III. Smp. 142—145°.

Drehungsvermögen: 1,000 gr mit Äther auf 10 ccm gebracht. $\alpha_D = -7^0\,39'$; $[\alpha]_D = -76{,}05^0$.

Die 3 Fraktionen sind also nach Schmelzpunkt und Drehvermögen von einander verschieden. Bei den folgenden Versuchen werde ich daher die physikalischen Konstanten der verwendeten Säure jedes Mal genau angeben.

Nach 4 Monate langem Stehen schied sich aus der methylalkoholischen Lösung, die vom Waschen des Rohharzes herrührte, noch eine beträchtliche Menge Harzsäure ab. Nach Umkristallisieren aus Methylalkohol zeigte diese Säure einen Schmelzpunkt von 136—142° und ein Drehvermögen $\alpha_D = -9^0\,29'$; $[\alpha]_D = -94{,}83^0$ bei 1,000 gr Substanz, die zu 10 ccm in Äther gelöst war.

Ein Teil der methylalkoholischen Mutterlaugen der Fraktionen I, II und III, aus denen selbst nach mehreren Monaten keine Kristalle zu erhalten waren, wurde unter Evakuieren vom Methylalkohol befreit. Der Rückstand war zäh und hellbraun. 0,8 gr dieses Produktes wurden mit trockenem Äther zu 10 ccm gelöst. Die Bestimmung der optischen Aktivität ergab $\alpha_D = -40' = -0{,}66^0$; $[\alpha]_D = -8{,}25^0$. Ein Teil dieser Mutterlaugen wurde durch Wasserdampfdestillation vom ätherischen Öl und Methylalkohol befreit. 100 gr des im Kolben zurückbleibenden, wasserhaltigen Kolophoniums wurden in 250 ccm Äther gelöst und zur Gewinnung von Harzsäure nach Tschirchs Methode des erschöpfenden Ausschüttelns verarbeitet. Die Lösung wurde fraktioniert, zunächst zweimal mit je 50 ccm einprozentiger Ammonkarbonat-, dann dreimal mit je 50 ccm einprozentiger Sodalösung ausgeschüttelt. Durch Ansäuern mit verd. Schwefelsäure wurden getrennt aus allen 5 Fraktionen die sauren Bestandteile freigemacht und mit Äther aufgenommen. Nach Verdunsten des Äthers hinterblieb eine braune, klebrige Masse. Diese wurde mit Methylalkohol in Lösung gebracht, doch schieden sich in keinem Falle aus der Lösung Kristalle ab.

Zwischen den spezifischen Drehungen der Säurefraktion II (Smp. 136—142°) und der Säure (Smp. 136—142°) aus der methylalkoholischen Lösung, die vom Waschen des Rohharzes herrührte, besteht ein Unterschied von etwa 13°, obgleich die Schmelzpunkte übereinstimmen. Klason und Köhler[1]) fanden schon, daß Erhitzen auf 100° genügt, um das spezif. Drehvermögen — 145° einer Harzsäure auf — 47,8° herunterzudrücken. Zur Prüfung, ob bei der Darstellung meiner Abietinsäure die Temperatur des siedenden Äthers schon Einbuße an optischem Drehvermögen hervorgerufen hat, zog ich eine Probe des mit kaltem Methylalkohol gewaschenen Harzes mit kaltem Äther aus. Die aus der ätherischen Lösung ausgeschiedenen Kristalle wurden mit Methylalkohol auf dem Filter gewaschen und im evakuierten Exsikkator mehrere Tage getrocknet. Das Produkt schmolz bei 152—153° und hatte bei 1,6 gr, zu 10 ccm in Äther gelöst, eine spezifische Drehung von — 96,85°. Vergleicht man mit diesem Wert die physikalischen Konstanten der analogen Fraktion I vom Smp. 152—153° und $[\alpha]_D$ = — 88,0°, bei 2 gr zu 10 ccm in Äther gelöst, so erkennt man, daß durch Erwärmen auf etwa 50° beim Extrahieren im Soxhlet die Säure an Drehvermögen verloren hat. Die gleiche Beobachtung machte ich, als ich 3 gr Säure mit 25 ccm 90proz. Alkohol am Rückflußkühler 6 Stunden auf dem Wasserbade erhitzte. Die ursprüngliche spez. Drehung der Abietinsäure betrug — 88,0° (2 gr zu 10 ccm Äther gelöst), während ich nach dem Erhitzen für $[\alpha]_D$ nur — 63,95° (1,42 gr zu 10 ccm in Äther gelöst) feststellen konnte.

Die Tatsache, daß sich Abietinsäure unzersetzt im Vakuum destillieren läßt, ist schon lange bekannt. Schon Laurent hatte die Beobachtung gemacht, daß die im Vakuum destilierte Pimarsäure bedeutend besser kristalli-

1) J. pr. Chem. [2] **73**, 337 [1906].

sierte als die ursprüngliche. Easterfield und Bagley[1]) machten sich diesen Umstand zunutze und stellten die für ihre Analysen nötige Abietinsäure durch Destillation von amerikanischem Kolophonium unter vermindertem Druck her. Klason und Köhler[2]) erhielten ihre Kolophonsäuren aus Fichtenharz auf demselben Wege.

Die Abietinsäure aus deutschem Fichtenharz [(Solling) $[\alpha]_D = -88{,}0^0$, 2 gr zu 10 ccm Äther gelöst] destillierte bei 298° unter einem Druck von 55 mm. Das Destillat wurde mit Methylalkohol übergossen und so zur Kristallisation gebracht. Ich erhielt prächtig ausgebildete Kristalle vom Smp. 163—165°. Die Bestimmung der optischen Aktivität ergab bei 1,4452 gr zu 10 ccm Äther gelöster Säure $[\alpha]_D = -25{,}034^0$.

Ein Vergleich der ursprünglichen und der nach der Destillation ermittelten spez. Drehung zeigt wieder die beträchtliche Abnahme derselben durch Erhitzung.

Leider versäumte ich bei der Bestimmung der spez. Drehungen, ständig dieselbe Konzentration zu wählen. Es stellte sich nämlich heraus, daß die spez. Drehung mit Zunahme der Konzentration eine Abnahme erfährt, was folgende Versuchsreihe zeigt:

I. 0,5 gr Säure (Smp. 152—153°) zu 10 ccm in Äther gelöst $\alpha_D = -4^0\,28'$; $[\alpha]_D = -89{,}33^0$.

II. 2 gr Säure (Smp. 152—153°) zu 10 ccm in Äther gelöst $\alpha_D = -17^0\,36'$; $[\alpha]_D = -88{,}0^0$.

III. 3,5 gr Säure (Smp. 152—153°) zu 10 ccm in Äther gelöst $\alpha_D = -29^0$; $[\alpha]_D = -82{,}86^0$.

Höchstwahrscheinlich bildet die Säure mit dem Lösungsmittel Additionsverbindungen, die ihrerseits die opt. Aktivität beeinflussen; immerhin aber ist diese Abnahme des Drehvermögens klein gegenüber der durch die Erhitzung hervorgerufenen.

---

1) Journ. chem. Soc. **85**, 1238 [1904].
2) J. pr. Chem. **73**, 348 [1906].

Um die Einwirkung des Alkalis auf die optische Aktivität der Harzsäure zu studieren, wurden folgende 2 Versuche vorgenommen:

I. Es wurden 3 gr Säure (Smp. 152—153°; $[\alpha]_D = -88{,}0^0$ bei 2 gr zu 10 ccm Äther gelöst) mit 3 gr Soda in 100 ccm Wasser gelöst und 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Durch Zusatz von Salzsäure wurde die Säure wieder ausgefällt und mit Äther ausgeschüttelt. Die aus der ätherischen Lösung gewonnene Säure zeigte eine Drehung von $-5^0\,40'$ bei 1,5 gr zu 10 ccm in Äther gelöster Substanz. $[\alpha]_D = -37{,}73^0$.

II. 3 gr derselben ursprünglichen Säure wurden in 25 ccm 90 %igem Alkohol gelöst. Nach erfolgter Lösung wurden 0,5 gr metallisches Natrium hinzugefügt und die Mischung 6 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Über Nacht kristallisierte das Natriumsalz der Säure in langen Nadeln aus. Diese Säure wurde durch verdünnte Salzsäure in Freiheit gesetzt und aus Äther wieder kristallin erhalten. Die Bestimmung der optischen Aktivität ergab bei 1,762 gr zu 10 ccm in Äther gelöster Säure $\alpha_D = -7^0\,19'$, $[\alpha]_D = -41{,}59^0$.

Aus beiden Versuchen geht deutlich hervor, daß durch Einwirkung von Alkali das Drehungsvermögen der Säure ganz beträchtlich, nämlich um 50 %, herabgemindert wird.

β) Darstellung und Eigenschaften der Sylvinsäure.

Der Name „Sylvinsäure“ für Harzsäure findet sich schon häufiger in der Literatur. Maly[1]) nannte die Säure, die er aus Kolophonium durch Behandlung mit wässrigem Alkohol erhielt, Abietinsäure. Dieselbe ist nach ihm zweibasisch und hat die Formel $C_{44}H_{64}O_5$.

1) Ann. **129**, 94 [1864].
„ **132**, 249 [1864].
„ **149**, 244 [1869].
„ **161**, 115 [1872].

Sättigt er aber eine alkoholische Kolophoniumlösung mit Salzsäuregas, so entsteht „Sylvinsäure“ von der Formel $C_{20}H_{30}O_2$. Flückiger[1]) erhielt aus amerikanischem Kolophonium, das im 7fachen Gewichte 70prozentigen Weingeistes gelöst war, durch Salzsäuregas 70 % Abietinsäure. Es war ihm unmöglich, dieses Produkt von der mit Alkohol erhaltenen Abietinsäure zu unterscheiden. Eine ganz verschieden kristallisierende Säure erhielt er jedoch, als er Kolophonium mit dem 3fachen Gewichte eines aus 8 Teilen verdünnter Schwefelsäure und 21 Teilen Weingeist bestehenden Gemisches digerierte. Emmerling[2]) wies angeblich nach, daß aus dem Kolophonium dieselbe kristallisierte Säure entstehe, ganz gleich, ob man es mit wässrigem Alkohol behandelt oder ob man Salzsäure in seine alkoholische Lösung einleitet. Liebermann[3]) und Haller[4]) sprachen die Ansicht aus, daß Abitiensäure und Sylvinsäure identisch seien. Auch Fahrion[5]) schließt sich derselben Ansicht an. Er schreibt nämlich: „Ich habe früher den Ausdruck Sylvinsäure benutzt, weil er von älteren Autoren einer Säure $C_{20}H_{30}O_2$ beigelegt wurde, während man seit Mach unter Abietinsäure eine Säure $C_{19}H_{28}O_2$ verstand. Es kann indessen heute keinem Zweifel mehr unterliegen, daß beide identisch sind.“ Leskiewicz[6]) führte die Sapinsäuren, die er aus dem Harz von Pinus sylvestris und Pinus maritima isoliert hatte, durch einige Tropfen konz. Salzsäure in „Sylvinsäure“ über.

In folgendem belege ich ein Produkt mit dem Namen „Sylvinsäure“, das ich aus Abietinsäure (Fichtenharzsäure) durch Behandlung mit Salzsäure erhalte und das sich als

1) J. pr. Chem. **101**, 240 [1867].
2) Ber. **12**, 1441 [1879].
3) Ber. **17**, 1885 [1884].
4) Ber. **18**, 2165 [1885].
5) Z. f. ang. Chem, **20**, 357 [1907].
6) J. pr. Chem. [2] **81**, 415 [1910].

deutlich chemisch verschieden von der ursprünglichen Abietinsäure erweist.

Ich stellte das Material nach 3 Verfahren her.

I. (Methode Leskiewicz). 20 gr Fichtenharzsäure (Smp. 152—153°, $[\alpha]_D = -88{,}0°$, 2 gr zu 10 ccm in Äther gelöst) wurden in 30 ccm heißem Eisessig gelöst, 2—3 Tropfen konzentrierter Salzsäure hinzugegeben und die Lösung sich selbst überlassen. Nach einigen Stunden schieden sich Kristalle ab, die nach wiederholtem Umkristallisieren aus Methylalkohol bei 168—170° schmolzen.

Die Bestimmung der opt. Aktivität ergab folgenden Wert:

1 gr Säure zu 10 ccm in Äther gelöst

$\alpha_D = -8° 8' = -8{,}133°$. $[\alpha]_D = -81{,}33°$.

II. 300 gr rohes Fichtenharz wurden in 500 ccm Eisessig gelöst, von Verunreinigungen befreit und mit einigen Tropfen konz. Salzsäure versetzt. Zur Beschleunigung der Kristallisation wurde mit einigen Kriställchen geimpft. Nach 8 Tagen kristallisierte die Sylvinsäure aus (Smp. 169—170°).

III. (Methode Maly). 100 gr Kolophonium, das durch Wasserdampfdestillation des rohen Fichtenharzes gewonnen wurde, wurde in 300 ccm Äthylalkohol gelöst und mit Salzsäuregas gesättigt. Nach einigem Stehen schieden sich auch hier Kristalle ab, die nach häufigem Umkristallisieren aus Methylalkohol den Schmelzpunkt 169—170° zeigten.

Mischungen meiner Sylvinsäure mit den von Herrn cand. chem. Quandel aus amerikanischem Kolophonium und von Herrn cand. chem. Senge aus Galipot nach demselben Verfahren hergestellten Säuren zeigten keine Schmelzpunktserniedrigung. Die spezifischen Drehungen weisen kleine Unterschiede auf:

Quandel: $[\alpha]_D = -82{,}23°$.
Engelhardt: $[\alpha]_D = -81{,}33°$.
Senge: $[\alpha]_D = -93{,}02°$.

Trotzdem kann aber angenommen werden, daß die „Sylvinsäure“ ein einheitliches chemisches Produkt ist, zumal die Kristallform gleichartig ist.

γ) Vergleich der Abietin- und Sylvinsäure bei der Anlagerung von

1. Wasserstoff in Gegenwart von Palladium.

Die katalytische Hydrierung von Harzsäuren wurde zum ersten Male von Tschugaeff und Teearu[1]) beschrieben. Sie hydrierten Dextropimarsäure aus Galipot und erhielten so Dihydrodextropimarsäure. Wienhaus[2]) hydrierte als erster Abietinsäure und Kolophonium und stellte fest, daß sich in der Abietinsäuremolekel nur eine hydrierbare Äthylenbindung vorfindet. Zu demselben Ergebnis kommt auch Lambrecht[3]), der die hydrierten Verbindungen zum Studium der Harzsäuren für geeigneter hält als die ursprünglichen ungesättigten.

Ich wählte zu meiner Hydrierung die wohlkristallisierte, destillierte Fichtenharzsäure. $^1/_{100}$ Mol, also 3,02 gr, Säure wurde mit Palladium-Tierkohle als Katalysator in äthylalkoholischer Lösung hydriert. Nach 48 Stunden war die Wasserstoffaufnahme der Säure mit 275 ccm beendet. Der Wert beweist aufs neue, daß nur eine hydrierbare Doppelbindung im Molekül vorhanden ist; denn es berechnen sich für eine Äthylenbindung 22,4 ccm Wasserstoff. Dazu kommen noch schätzungsweise 10 % für die gerade herrschenden Bedingungen; also hätte die Säure im ganzen 246 ccm aufzunehmen.

Nach Verdunsten des Alkohols aus dem Filtrat erschienen schön ausgebildete, meßbare Kristalle (Smp. 162 bis 164°). Gegen verdünnte Kaliumpermanganatlösung verhielt sich die Säure beständig. Sie war also gesättigt.

---

1) Ber. **46**, 1769 [1913].
2) Habilitationsschrift Göttingen 1914.
3) Diss. Göttingen 1920.

Die optische Untersuchung ergab bei 1 gr zu 10 ccm in Äther gelöster Säure $\alpha_D = +2^0\,59'$. $\alpha_D = +29{,}83^0$.

Die hydrierte Säure dreht also rechts im Gegensatz zum Ausgangsmaterial.

Analyse:

0,1095 gr Subst.: 0,3164 gr CO_2, 0,1057 gr H_2O.

$C_{20}H_{32}O_2$. Ber. C 78,88 %; H 10,6 %.

Gef. C 78,81 %; H 10,8 %.

3,02 gr, $^1/_{100}$ Mol, Sylvinsäure vom Smp. 169—170° wurde in äthylalkoholischer Lösung mit Palladium-Tierkohle als Katalysator hydriert. Die vollständige Hydrierung erfolgte binnen 36 Stunden. Es wurden aufgenommen 483 ccm Wasserstoff, berechnet 448 ccm + 10 % (für Druck und Temp.) = 493 ccm. Es sind also zwei Äthylenbindungen hydriert worden. Die Säure erwies sich gegen verdünnte Permanganatlösung als gesättigt. Die mehrfach aus Methylalkohol umkristallisierte Tetrahydrosylvinsäure schmolz von 165—170°. 1 gr Säure, zu 10 ccm in Äther gelöst, ergab $[\alpha]_D = +21^0$. Die Säure dreht also genau wie die Dihydroabietinsäure die Schwingungsebene des polarisierten Lichtes nach rechts.

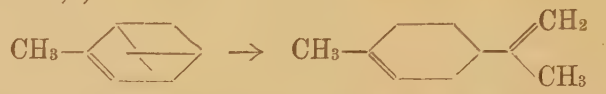
Wie wir aus dem Ergebnis der Hydrierung schließen können, hat sich die einfach ungesättigte Abietinsäure durch Behandeln mit Salzsäure in die zweifach ungesättigte Sylvinsäure umgelagert. Der bis auf den heutigen Tag bestehende Streit, ob die Abietinsäure einfach oder zweifach ungesättigt ist, ist durch dieses Ergebnis meiner Arbeit entschieden worden.

Für 2 Äthylenbindungen in der Abietinsäuremolekel sprachen in erster Linie die Resultate der Bestimmungen der Jodzahl und der Anlagerung von Halogenwasserstoff, außerdem die von Levy[1]) in geringer Ausbeute durch Permanganatoxydation erhaltene Tetrahydroxyabietinsäure. Die katalytische Hydrierung jedoch, bei der auch die wider-

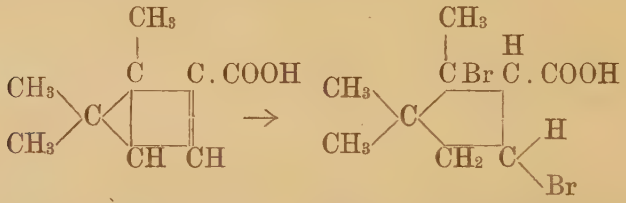
1) Ber. **42**, 4305 [1909].

standsfähigsten Doppelbindungen regelmäßig Wasserstoff aufnehmen[1]), gegebenenfalls erst nach längerer Zeit, wies deutlich auf eine Äthylenbindung hin.

Den Übergang einer einfach ungesättigten in eine zweifach ungesättigte Verbindung durch Mineralsäuren finden wir häufiger. So geht das α-Pinen bei Einwirkung verdünnter alkoholischer Schwefelsäure in Dipenten über (Wallach)[2]).

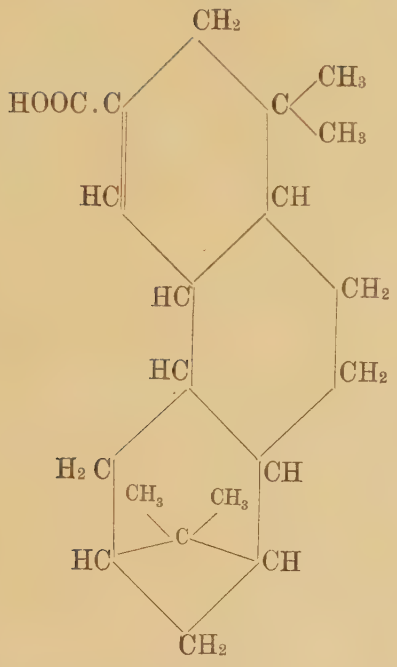


Legen wir die von Virtauen[3]) den Harzsäuren zugeschriebene Konstitutionsformel (s. S. 14) mit einem Dreiring und einer Doppelbindung zugrunde, so klärt sich das eigenartige Verhalten der Abietinsäure folgendermaßen auf: Durch Halogenwasserstoff öffnet sich der Dreiring und addiert dann wie eine Äthylenbindung Wasserstoff, Bromwasserstoff usw. Auf dieselbe Erscheinung stoßen wir bei der α-Kamphylsäure[4]), die in Bromwasserstoff-Eisessiglösung unter Aufspalten des Dreirings 2 Mol Bromwasserstoff aufnimmt.



Grüm[5]) trägt dem Verhalten der Abietinsäure bei der Veresterung und bei der Einwirkung von Halogenen in folgender Formel Rechnung. Er kombiniert nämlich je ein Molekül α- und β-Pinen zu einer Verbindung mit dem Hydrophenanthrenring.

1) Willstätter, Ber. **45**, 1473 [1912].
2) Ann. **239**, 11 [1887].
3) Ann. **424**, 178 [1921].
4) Aschan, Chemie d. alicykl. Verbindungen 1905. S. 901.
5) Zschr. der deutschen Öl- u. Fettindustrie Jahrg. **41**, Nr. 4. 1921.



γ) Vergleich der beiden Säuren bei der Anlagerung von

2. Hydroxyl durch Kaliumpermanganat.

Oxydationsversuche mit Kaliumpermanganat sind schon von verschiedenen Forschern bei der Abietinsäure angestellt. Als erster berichtete Emmerling[1]) über solche Versuche. Er löste die Säure in Ätzkali, erwärmte auf dem Wasserbade und ließ Permanganatlösung hinzutropfen. Als Abbauprodukte gewann er Kohlensäure, Essigsäure und Ameisensäure. Mach[2]) erhielt bei der Oxydation der Abietinsäure in alkalischer Lösung ein weißes kreidiges Pulver (Smp. 123°), das er für eine Ketosäure $C_{10}H_{16}O_3$ hielt, da sie in alkalischer Lösung mit Brom behandelt reichliche Mengen Tetrabromkohlenstoff gab.

1) Ber. **12**, 1444 [1879].
2) Mon. **15**, 627 [1894].

Seine Formel durch Derivate zu stützen, ist ihm nicht gelungen. In Form einer Harzseifenlösung oxydierte auch Endemann[1]) die Abietinsäure mit der sauren Lösung eines Oxydationsmittels (Übermangansäure). Er entwirrte aus dem Gemisch der Oxydationsprodukte neben Malonsäure eine Aldehydsäure (Smp. 188°, $C_{16}H_{24}O_3$) und eine Dikarbonsäure $C_{16}H_{24}O_4$ (Smp. 111—113°). Levy[2]) konnte aus den Oxydationsprodukten der Abietinsäure mit zweiprozentiger Kaliumpermanganatlösung in alkalischer Lösung eine kleine Menge Tetrahydroxyabietinsäure $C_{20}H_{30}O_2(OH)_4$ herausarbeiten, deren Existenz von Fahrion[3]) vorausgesagt war. Späteren Forschern wie Lambrecht[4]), Virtanen[5]) u. a. gelang es jedoch nicht, obgleich sie unter denselben Bedingungen arbeiteten, diesen Körper wiederzuerhalten.

Ich erhielt nun, indem ich nicht Natrumabietinat, sondern -sylvinat zu Grunde legte, Tetrahydroxysylvinsäure in 10prozentiger Ausbeute. Offenbar hat Levy, ohne daß er sich darüber klar war, Sylvinsäure unter Händen gehabt; denn aus einer einfach ungesättigten Verbindung wie Abietinsäure kann man nach der Permanganat-Oxydation kein Tetrahydroxyderivat erwarten.

Das Verfahren, nach dem ich arbeitete, ähnelt dem von Levy angewandten. Jedoch arbeitete ich unter Eiskühlung und erhöhte dadurch die Ausbeute an Tetrahydroxysäure.

15 gr Natriumsylvinat, dargestellt nach Levys[6]) Vorschrift für Natriumabietinat, wurde in wässriger Lösung unter beständigem Rühren und guter Eiskühlung solange mit zweiproz. Kaliumpermanganatlösung versetzt,

---

1) Zentr. I, 1607 [1907].
2) Ber. **42**, 4305 [1909].
3) Ztschr. f. a. Chem. **14**, 1230 [1901].
4) Diss. Göttingen [1920].
5) Ann. **424**, 201 [1921].
6) Z. anorg. Chem **18**, 1741 [1905].

bis die Permanganatfarbe selbst nach mehrstündigem Stehen nicht mehr verschwand (Tropfenprobe auf Filtrierpapier). Vom abgeschiedenen Braunstein wurde abgesogen und das Filtrat unter Kohlensäure-Einleiten auf ein kleines Volumen eingedampft. Der Braunstein wurde mit Wasser gründlich ausgekocht und das Filtrat hiervon mit dem ersten vereinigt. Auf Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure nach dem Erkalten der Lösung fiel eine weiße, flockige Substanz aus, die abgetrennt und mit Aceton übergossen wurde. Über Nacht hatte sich eine weiße pulverige Masse, welche keine anorganischen Bestandteile enthielt, abgeschieden, während der größte Teil des Oxydationsproduktes in Lösung gegangen war. Durch Umkristallisieren aus Alkohol erhielt ich die Säure in schön ausgebildeten, meßbaren Kristallen (Smp. 246—247°).

Die Analyse ergab:

I. 0,4466 gr Subst.: 1,0575 gr CO_2, 0,368 gr H_2O.
II. 0,1224 gr Subst.: 0,29037 gr CO_2, 0,0984 gr H_2O.

$C_{20}H_{30}O_2(OH)_4$: Ber. C = 64,83 %; H = 9,2 %.
Gef. I. C = 64,6 %; H = 8,85 %.
„ II. C = 64,7 %; H = 9,0 %.

Der acetonlösliche Teil des Oxydationsproduktes, braune harzige Substanzen, aus denen mit Hilfe von Aceton keine Tetrahydroxysylvinsäure mehr erhalten werden konnte, wurde mit Benzol übergossen. Sofort trat Gelatinierung der gesamten Masse ein, was auch Mach[1]) bei seinen Oxydationsprodukten beobachtet hat. Die gelatinierte, beim Absaugen zusammengetrocknete Masse wurde alsdann mit Benzol unter Zuhilfenahme von etwas Äther gründlich auf dem Wasserbade ausgekocht. Zunächst trat beim Erkalten wieder Gelatinierung ein, beim fortgesetzten Erwärmen schied sich aber plötzlich ein Kristallsand (Smp. 238°) ab. Dieser wurde noch zweimal mit Benzol tüchtig ausgekocht und dann filtriert. In Äther, Aceton,

1) Mon. **15**, 638 [1894].

Chloroform und Essigester war er sehr schwer, in Eisessig leichter löslich. Das Produkt kristallisierte in gut ausgebildeten Kristallen (Smp. 246—247°). Die Mischung dieses Körpers mit der mit Hilfe von Aceton gewonnenen Tetrahydroxysylvinsäure schmolz genau bei 246—247°. Diese Säure hat also die Eigenheit, aus Aceton, Alkohol u. dgl. in Kristallen herauszukommen, mit Benzol aber, unter Umständen auch mit Äther, zu gelatinieren.

Die Benzollösung, in der sich der in Benzol lösliche Teil des harzigen Produktes befand, wurde filtriert und sich selbst überlassen. Über Nacht hatten sich Kristalle abgeschieden, die sich zu löwenzahnpappusartigen Gebilden zusammengesetzt hatten. Die Masse wurde scharf abgesogen und in Äthylalkohol gelöst. Nach mehreren Wochen schied sich noch eine geringe Menge Kristalle ab, die sich wieder als Tetrahydroxysylvinsäure erwiesen. Die Mutterlaugen ergaben nur noch Produkte harziger Beschaffenheit, wahrscheinlich weitere Abbauprodukte der Tetrahydroxysäure.

Um die bei der Oxydation von Sylvinsäure mit Kaliumpermanganat eventuell entstandenen Fettsäuren zu gewinnen, wurde das Filtrat, aus dem die festen Oxydationsprodukte ausgefällt waren, mit Wasserdampf behandelt. Das Destillat roch deutlich nach Fettsäuren und war vollkommen wasserklar.

Zur Isolation der Säuren wurde das Destillat mit gefülltem Calciumkarbonat versetzt, etwas gekocht und die nunmehr neutrale Lösung von überschüssigem Karbonat abgetrennt. Nach Eindampfen der Lösung wurde der fettsaure Kalk mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und die freie Säure mit Aether aufgenommen. Der Aether wurde abdestilliert und es blieb eine gelbliche, stark riechende Flüssigkeit zurück, von der unter gewöhnlichem Druck bei 140° ein erster gelblicher und bei 153—154° ein zweiter farbloser Teil überdestilliert. Beim Versetzen beider Fraktionen mit ammoniakalischer Silbernitratlösung fielen sofort die schwerlöslichen Silbersalze aus.

Beide Salze wurden analysiert.

I. Silbersalz der bei 140° siedenden Fettsäure.
0,2537 gr Subst. ergaben: 0,1513 gr Ag.
$C_2 H_5 COO Ag$: Berechnet: 59,6 % Ag.
Gefunden: 59,64 % Ag.

II. Silbersalz der bei 153—154° siedenden Säure.
0,3418 gr Subst. ergaben: 0,1892 gr Ag.
$C_4 H_7 O_2 Ag$: Berechnet: 55,34 % Ag.
Gefunden: 55,36 % Ag.

Zweifellos wird also bei der Oxydation der Sylvinsäure mit Kaliumpermanganat neben Tetrahydroxysylvinsäure Propion- und Isobutter-Säure erhalten. Die normale Buttersäure lag nicht vor, da diese bei 163° siedet.

Da die Bindungsweise der eingeführten Sauerstoffatome in der Tetrahydroxysylvinsäuremolekel bisher nicht bestimmt wurde, führte ich die quantitative Bestimmung der OH-Gruppen nach Tschugaeff Zerewitinoff[1]) aus.

Als Lösungsmittel wurde Pyridin verwandt, da die Oxysäure nicht in Amyläther löslich war. Da jede Spur Wassers peinlichst zu vermeiden ist, wurde die Substanz längere Zeit im Vakuum getrocknet. Ich fand bei einer Temperatur von 23° und einem Luftdruck von 752 mm Quecksilber:

0,0353 gr Substanz: 12 ccm abgeles. Gasvol.
10,7 ccm reduz. Gasvol.
23,2 % OH.

0,0372 gr Substanz: 12,6 ccm abgeles. Gasvol.
11,26 ccm reduz. Gasvol.
23,113 % OH.

Auf $C_{19} H_{29} COOH (OH)_4$ berechnen sich 23 % aktiver OH-Gruppen. Es sind demnach durch die Oxydation mit Kaliumpermanganat tatsächlich vier OH-Gruppen in die Sylvinsäure eingeführt.

---

1) H. Meyer: Analyse und Konstitutionsermittlung d. org. Verbindungen S. 502.

Oxydation der Tetrahydroxysäure mit Chromsäureanhydrid.

Zu einer eisgekühlten Lösung von 2 gr Tetrahydroxysäure in Eisessig wurde tropfenweise unter starkem Umschwenken eine Lösung von 1,4 gr Chromsäureanhydrid in Eisessig gegeben. Erst beim gelinden Erhitzen auf dem Wasserbade setzte plötzlich die Reaktion ein und die Lösung färbte sich grün. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum bei 39° und 35 mm Druck abdestilliert. Das Oxydationsprodukt wurde mit Aether aus dem Kolbenrückstand ausgezogen. Nach Verdunsten des Aethers blieb ein hellgelbes harziges Produkt zurück, das auf keine Weise kristallin erhalten werden konnte. Ein Teil des Harzes wurde in Methylalkohol gelöst und mit Semikarbazidmischung versetzt. Ein kristallisiertes Semikarbazon wurde nicht erhalten, sondern nur eine harzige Füllung.

Vakuumdestillation der Tetrahydroxysylvinsäure.

0,5 gr Tetrahydroxysäure wurden bei 15 mm Druck destilliert. Die Säure zersetzte sich lebhaft, indem sie Wasser abspaltete. Das Destillat war eine hellgelbe harzige Masse.

Bei der Wasserabspaltung sind neben anderen besonders 2 Möglichkeiten in Betracht zu ziehen. Entweder sind aus 1 Mol Tetrahydroxysäure aus 2 OH-Gruppen ein Mol Wasser unter Bildung einer Ketogruppe, oder aus 4 OH-Gruppen 2 Mol Wasser unter Bildung von zwei Ketogruppen abgespalten worden. Die Bildung eines kristallisierten Mono- oder Disemikarbazons auf Zusatz von Semikarbazidmischung zu dem in Alkohol gelösten Destillat konnte nicht festgestellt werden. Es resultierte eine amorphe Füllung.

γ) Vergleich der beiden Säuren bei der Anlagerung von 3. *Sauerstoff durch Autoxydation.*

Eine besondere Schwierigkeit in der Untersuchung der Harzsäuren, welche von einigen Chemikern unbeachtet blieb, ist deren Eigenschaft, im freien Zustande als kristallisierte Säure, wie auch in Form ihrer Salze Sauerstoff aus der Luft aufzunehmen. Maly[1]) beobachtete, daß kristallisierte Abietinsäure beim Liegen an der Luft eine Gewichtszunahme erfährt. Weger[2]) wies nach, daß das Kolophonium aus der Luft Sauerstoff aufnimmt. Bei der starren Beschaffenheit des Kolophoniums ist es nicht zu verwundern, wenn seine Neigung zur Autoxydation nicht in dem Maße in Erscheinung tritt, wie beim flüssigen Terpentin. In der Tat fand Weger die größten Gewichtszunahmen, wenn er das Kolophonium zunächst in Leinöl verflüssigte, die Lsg. der Autoxydation aussetzte und dann das Leinöl vom Kolophonium abtrennte. Fahrion[3]) beschäftigte sich eingehender mit der Autoxydation des amerikanischen Kolophoniums. Er stellte fest, daß man es in dem petrolätherlöslichen Teil des Kolophoniums mit den eigentlichen Harzsäuren, in dem petrolätherunlöslichen Anteil dagegen mit Autoxydationsprodukten dieser Harzsäuren zu tun hat. Die Autoxydation soll nach ihm[4]) folgendermaßen vor sich gehen: „Die Abietinsäure besitzt 2 Doppelbindungen, die sich nacheinander lösen und an Stelle derselben ein Sauerstoffmolekül addieren. So entstehen zunächst die in Petroläther unlöslichen Superoxyde $C_{20}H_{30}O_4$ und $C_{20}H_{30}O_6$, welche sich aber leicht zu den petrolätherlöslichen Oxysylvinsäuren $C_{20}H_{29}(OH)O_3$ und $C_{20}H_{28}(OH)_2O_4$ umlagern."

Diese Ergebnisse sind experimentell nur wenig gestützt.

---

1) Ann. **161**, 115 [1872].
2) Chem. Rev. 1898, Heft 11 und 12.
3) Ztschr. f. ang. Chemie **48**, 1202 [1901].
4) Ztschr. f. ang. Chemie **4**, 1232 [1901].

So stimmt z. B. die einzige angeführte Elementaranalyse [1]) eines derartigen Autoxydations-Produktes weder auf $C_{20}H_{30}O_4$ noch auf $C_{20}H_{30}O_6$, sondern nur auf ein Gemenge von $7\,C_{20}H_{30}O_4 + 3\,C_{20}H_{30}O_6$. Ferner wurde das Vorhandensein der Hydroxylgruppen in den Oxysylvinsäuren auf keine Weise erhärtet. Knecht u. Hibbert [2]) stellten fest, daß l-Pimarsäure bei längerer Einwirkung von Sauerstoff 2 Atome Gas aufnimmt. Aschan [3]) isolierte aus der rohen Harzseife der Sulfatcellulosefabrikation, aus dem amerikanischen und finnländischen Kolophonium verschiedene harzsäureartige Körper, die er „Kolophensäuren" nannte. Er bezeichnete diese Stoffe, über deren inneren Bau bislang nichts bekannt ist, nach der Zahl der Kohlenstoffatome Hexadeka-, Heptadeka-, Oktadeka- und Eikosikolophensäure. Die letzte dieser Säuren scheint, wenn die Formel $C_{20}H_{30}O_4$ richtig ist, ein einfaches Sauerstoffanlagerungsprodukt einer Harzsäure zu sein.

Ich bin der Ansicht, daß die Frage der Autoxydation nur dann exakt zu lösen ist, wenn man von reinen, kristallisierten Harzsäuren und nicht, wie Fahrion, von komplizierten Gemischen, z. B. Handelskolophonium, ausgeht. Meine Autoxydationsversuche wurden daher in folgender Weise angestellt:

4,5 gr Abietinsäure (Smp. 145—147°, $[\alpha]_D = -73{,}17^0$ bei 0,4897 gr Subst. zu 10 ccm in Äther gelöst) und 4,5 gr Sylvinsäure (Smp. 168—170°, $[\alpha]_D = -88{,}42^0$ bei 0,5485 gr Subst. zu 10 ccm in Äther gelöst) wurden in pulverisierter Form fünf Monate hindurch Licht und Luft, teilweise unmittelbarem Sonnenlicht, unter häufigem Umrühren ausgesetzt. Beide Säuren hatten während dieser Zeit eine stark gelbe Farbe angenommen. Die Aufarbeitung dieser gelben Produkte und die Trennung der oxydierten Bestandteile von den unveränderten geschah folgendermaßen:

1) Ztschr. f. ang. Chemie **9**, 358 [1907].
2) Centralblatt 1919, III 262.
3) Ber. **54**, 872 [1921].

I. Abietinsäure.

Die Säure wurde mit 5 ccm Methylalkohol übergossen, so daß eine dicke Paste entstand, und einige Zeit stehen gelassen. Sodann wurde stark abgesaugt und mit etwas Methylalkohol nachgewaschen. Es blieb auf diese Weise 2,5 gr unveränderte Säure vom Smp. 145—146° zurück. Nach Abdestillieren des Methylalkohols wurde mit Äther aufgenommen. Aus dieser Lösung schied sich auf Zusatz von niedrig siedendem Petroläther das sauerstoffreichere Produkt als flockiger Niederschlag aus. Nach Dekantieren des Petroläthers wurde der Rückstand in verdünnter Sodalösung gelöst und nach Erkalten Kohlendioxyd eingeleitet. Eine geringe Menge unveränderter Harzsäure schied sich noch aus. Aus der abgegossenen klaren Lösung wurden dann mit Hilfe von verdünnter Salzsäure die Autoxydationsprodukte ausgefällt. Das Lösen mit Soda, Fällen mit Kohlensäure usw. wurde dreimal wiederholt, um so zu analysenreinem Produkt zu gelangen. Es wurden so 1,3 gr amorphe, gelbe Säure erhalten vom Schmelzpunkt 94—96°.

Analyse:

I. 0,0685 gr Subst.: 0,185 gr CO_2; 0,0557 gr H_2O.
II. 0,1234 gr Subst.: 0,3255 gr CO_2, 0,1015 gr H_2O.

$C_{20}H_{30}O_4$. Ber.: C 71,85 %, H 8,98 %.
Gef.: I. C 71,99 %, H 9,09 %.
II. C 71,94 %, H 9,204 %.

Das Äquivalentgewicht wurde durch Analyse des graustichig rötlichgelben, aus der ammoniakalischen Lösung mit Silbernitrat ausgefällten Silbersalzes festgestellt.

0,1600 gr Subst.: 0,0388 gr Ag.
$C_{20}H_{29}O_4Ag$: Ber.: 24,45 % Ag.
Gef.: 24,25 % Ag.

Wegen der Beständigkeit des Silbersalzes in ammoniakalischer Lösung ist eine Aldehydgruppe im Molekül nicht anzunehmen. Es ist also festzustellen, ob der bei der Autoxydation ins Abietinsäuremolekül eingetretene Sauerstoff als OH gebunden vorliegt.

Quantitative Bestimmung der OH-Gruppen nach Tschugaeff-Zerewitinoff:

Lösungsmittel: Pyridin.
Temperatur: 15° C.
Luftdruck: 753 mm.
0,1236 gr Subst.: 9,43 ccm abgel. Gasvolumen
8,283 ccm reduz. Gasvolumen
5,12 % OH.

$C_{20}H_{29}O_4H$: Ber.: 5,09 %, Gef.: 5,12 %.

Der ins Molekül der Abietinsäure durch Autoxydation getretene Sauerstoff liegt also auch nicht als OH gebunden vor. Nach der Englerschen Oxydationsregel ist folgende Bindung des Sauerstoffs zu erwarten:

$$C_{17}H_{29}\left[\begin{matrix}>C-O\\ |\quad |\\ >C-O\end{matrix}\right].COOH.$$

II. Sylvinsäure.

Die autoxydierte Sylvinsäure wurde genau so aufgearbeitet wie die Abietinsäure. Zurückerhalten wurden 2,1 gr Sylvinsäure vom Schmelzpunkt 168—170°. Es wurden 1,5 gr orangegelbes, amorphes Autoxydationsprodukt vom Schmelzpunkt 93—94° gewonnen.

Analyse:

I. 0,1434 gr Subst.: 0,3439 gr CO_2, 0,1064 gr H_2O.
II. 0,1225 gr Subst.: 0,2942 gr CO_2, 0,0919 gr H_2O.

$C_{20}H_{30}O_6$. Ber.: C 65,6 %, H 8,2 %.
Gef.: I. C 65,41 %, H 8,30 %.
II. C 65,5 %, H 8,39 %.

Das Äquivalentgewicht der autoxydierten Sylvinsäure wurde titrimetrisch ermittelt. 0,0660 gr wurden unter Verdünnen mit destilliertem Wasser in 14,65 ccm $^1/_{10}$ n Natronlauge gelöst. Nach Zusatz von einem Tropfen Phenolphtalein wurde die überschüssige Natronlauge mit $^1/_{10}$ n Salzsäure zurücktitriert. Ich verbrauchte 22,9 ccm $^1/_{10}$ n Salzsäure. Somit sind zur Absättigung der autoxydierten Sylvinsäure 1,75 ccm $^1/_{10}$ n Natronlauge verbraucht.

Theoretisch muß ich bei einer Säure $C_{19} H_{29} O_4 . COOH$ 1,803 ccm n/10 Natronlauge zur Neutralisation von 0,0660 gr gebrauchen.

Bestimmung der OH-Gruppen nach Tschugaeff-Zerewitinoff:

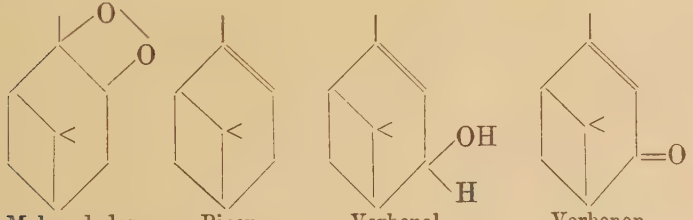
Lösungsmittel: Pyridin.
Temperatur: 15° C. Luftdruck: 753 mm.
0,1450 gr Subst.: 9,81 ccm abgeles. Gasvol.
9,015 ccm reduz. Gasvol.
4,75 % OH.
$C_{20} H_{29} O_5 OH$: Ber.: 4,64 % OH.

Das Silbersalz der autoxydierten Sylvinsäure war beständig. Die bei der Autoxydation ins Sylvinsäuremolekül eingetretenen 4 Sauerstoffatome sind weder als —OH, $H\!>\!CO$ oder —COOH gebunden. Es ist wohl folgende Bindungsweise anzunehmen:

$$C_{15} H_{29} \left[\begin{matrix} >C-O \\ | \quad | \\ >C-O \end{matrix}\right]_2 . COOH.$$

Beide Autoxydationsprodukte wurden in verd. Sodalösung gelöst und erwiesen sich dann gegen verd. Permanganatlösung als stark ungesättigt.

Eine derartige Formel entspricht auch der Theorie von Engler, daß die primären Produkte der Autoxydation von Stoffen mit Äthylenbindungen sog. Moloxyde sind. Es schien nun möglich, daß ein solches Moloxyd der Sylvinsäure eine Umwandlung erfahren konnte, wie sie beim Pinen festgestellt ist:



Moloxyd des Pinens nach Engler — Pinen — Verbenol — Verbenon

Da sich mit Semikarbazidmischung eine Ketogruppe weder bei der autoxydierten Abietin-, noch bei der autoxydierten Sylvinsäure durch Bildung eines schwerlöslichen Semikarbazons nachweisen ließ, wurde eine Probe der Säure $C_{20}H_{30}O_4$ in Eisessig unter gelindem Erwärmen gelöst und etwas Chromsäureanhydrid hinzugefügt. Aus gelbgrüner Lösung schieden sich amorphe gelbliche Flocken aus, die in Soda gelöst und mit Semikarbazidmischung versetzt wurden. Auch aus diesem Gemisch schieden sich nur amorphe Produkte ab.

γ) Vergleich der beiden Säuren bei der Anlagerung von *4. Ozon.*

Abbauversuche der Harze und Harzsäuren mit Hilfe von Ozon sind nur selten angestellt worden. Die wichtigste und umfassendste Arbeit auf diesem Gebiet ist die von Paulsen[1]), der die verschiedensten Harze, fossile wie auch rezente Koniferenharze, zu seiner Untersuchung heranzog. Jedoch ergab die Spaltung der erhaltenen Ozonide nur amorphe Produkte verschiedenster Zusammensetzung, die keinen Rückschluß auf die Konstitution der Harzsäuremolekel zuließen. Virtanen[2]) wählte zur Ozonisation die Pinabietinsäure. Er ozonisierte in wässriger Suspension und in Chloroformlösung. Brauchbare Abbauprodukte konnten auch von ihm bei der Spaltung nicht erhalten werden. Nach Ausführung meiner Versuche wurde ich auf eine Arbeit von W. Frank und M. Hagedorn aufmerksam. Harries[3]) schreibt darüber: „Über eine von W. Frank u. M. Hagedorn ausgeführte Untersuchung über die kristallisierte Abietinsäure mußte ich leider verzichten Mitteilungen zu machen, da das Manuskript infolge des Krieges verlegt worden ist."

1) Diss. Kiel 1910. Vgl. Harries, Untersuchungen über das Ozon und seine Einwirkung auf org. Verbindungen S. 671 [1916].

2) Ann. **424**, 203 [1921].

3) Harries, Untersuchungen über das Ozon S. 7 [1916].

Ich löste 3 gr Abietinsäure (Smp. 152—153°) in 30 ccm Tetrachlorkohlenstoff und leitete Ozon ein. Nach etwa einer Stunde färbte sich die Lösung gelb, nach zwei weiteren Stunden setzte die Abscheidung des Ozonids in amorphen, weißen Flocken ein. Als die Abscheidung von Ozonid aufhörte, unterbrach ich und trennte das Lösungsmittel vom Reaktionsprodukt. Um das Ozonid analysenrein zu erhalten, vor allen Dingen aber vom Tetrachlorkohlenstoff zu befreien, wurde es in Äther gelöst und mit leicht siedendem Petroläther wieder ausgefällt. Diese Manipulation wurde häufiger wiederholt.

Analyse:

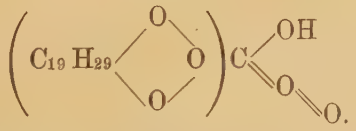
Das Ozonid wurde, im Schiffchen mit feinem Kupferoxyd gemischt, im Sauerstoffstrome verbrannt.

Es ergab:

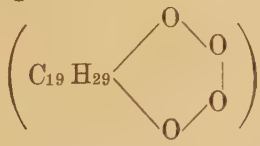
0,364 gr Subst.: 0,8735 gr CO_2; 0,2706 gr H_2O.
0,1328 gr Subst.: 0,3189 gr CO_2; 0,0983 gr H_2O.

$C_{20}H_{30}O_6$. Ber.: C = 65,6 %; H = 8,2 %.
Gef.: I. C = 65,45 %; H = 8,32 %.
II. C = 65,51 %; H = 8,28 %.

Der Elementaranalyse nach hat sich kein normales Ozonid, sondern ein Per- oder Ox-Ozonid gebildet. Im Falle des Peroxonids wäre zunächst also eine Doppelbindung normal abgesättigt und es hätte sich dann außerdem noch ein Atom Sauerstoff an die Karboxylgruppe angelagert.



Im Falle des Oxozonids hatten sich 4 O an die Äthylenbindung angelagert.



Um die Bildung von anormalen Ozoniden zu verhindern, änderte ich meine Versuchsbedingungen, indem ich nunmehr mit 5proz. Kalilauge und konz. Schwefelsäure gewaschenes Ozon verwandte. Die Schwierigkeit, den Tetrachlorkohlenstoff, den ich bei meinen Ozonisationsversuchen als Lösungsmittel für die Harzsäuren gebrauchte, völlig aus dem Ozonid zu entfernen, vermied ich dadurch, daß ich, gestützt auf die Erfahrung, daß die sauerstoffreicheren Produkte, z. B. die autoxydierten Harzsäuren, in niedrig siedendem Petroläther unlöslich sind, nunmehr diesen als Lösungsmittel wählte. Der Petroläther ließ sich dann im Vakuum quantitativ aus dem Reaktionsprodukt vertreiben. Im übrigen arbeitete ich genau wie bei den ersten Versuchen.

Die Analyse des Ozonids aus Abietinsäure (Smp. 143—145°, $[\alpha]_D = -56{,}66°$ bei 0,5 gr Säure zu 10 ccm in Petroläther gelöst) ergab:

0,1264 gr Subst.: 0,3175 gr CO_2, 0,0983 gr H_2O.

$$C_{17}H_{29}\left[\begin{matrix}>C-O\\ |\quad\quad >O\\ >C-O\end{matrix}\right]COOH.$$

Ber.: C = 68,6 %; H = 8,6 %.
Gef.: C = 68,5 %; H = 8,702 %.

Das Abietinsäureozonid war fest, schneeweiß und schmolz bei 78°.

0,4099 gr Ozonid wurden zu 10 ccm in Äther gelöst. Die Bestimmung der opt. Aktivität ergab: $\alpha_D = +45'$; $[\alpha]_D = +18{,}297°$.

Das Ozonid der Sylvinsäure (Smp. 168—170°, $[\alpha]_D = -88{,}42°$ bei 0,5 gr zu 10 ccm in Äther gelöst) war ebenfalls reinweiß, amorph und schmolz bei 90—98°. Das Ozonid zeigte die spez. Drehung +12° bei 0,5 gr zu 10 ccm in Äther gelöster Substanz.

Die Analyse ergab:

0,0714 gr Subst.: 0,1584 gr CO_2, 0,0491 gr H_2O

$$C_{15}H_{29}\left[\begin{matrix}>C-O\\ |\quad\quad >O\\ >C-O\end{matrix}\right]COOH.$$

Ber.: C = 60,2 %; H = 7,5 %.
Gef.: C = 60,5 %; H = 7,7 %.

Es hat sich also ein normales Sylvinsäureozonid durch Anlagerung von je einem Molekül Ozon an die Äthylenbindungen gebildet. Während sich das Ozonid der Sylvinsäure lange Zeit gut aufbewahren läßt, zersetzt sich das der Abietinsäure schon nach einigen Tagen unter Verharzung.

Die Spaltung der Ozonide wurde nach Paulsen[1]) mit Wasserdampf vorgenommen.

I. Abietinsäureozonid.

Das Destillat war wasserklar, starksauer und roch eigenartig, teilweise nach Ozon. Ammoniakalische Silbernitratlösung wurde momentan angegriffen, Fehlingsche Lösung nicht. Ein einheitliches Produkt konnte aus dem Destillat nicht erhalten werden. Der Kolbenrückstand, ein braunes Harz, ergab nach den verschiedensten Methoden bearbeitet kein einheitliches chemisches Individuum.

II. Sylvinsäureozonid.

Das Destillat war wiederum wasserklar und stark sauer. Ammoniakalische Silbernitratlösung wurde momentan angegriffen, Fehlingsche Lösung nicht. Das Destillat wurde mit Soda neutralisiert und eingedampft. Durch Ansäuern mit verd. Schwefelsäure und Ausaethern wurden die entstandenen Säuren gewonnen.

Die Analyse des Silbersalzes ergab:

0,3418 gr Salz: 0,1892 gr Ag.
$C_4H_7O_2Ag$. Ber.: 55,34 % Ag.
Gef.: 55,36 % Ag.

1) Diss. Kiel 1910.

Nach Siedepunkt (155°) und Analyse liegt also Isobuttersäure vor.

Aus der bei der Spaltung mit Wasserdampf im Kolben zurückbleibenden harzigen Masse konnten keine einheitlichen Produkte isoliert werden.

Die Spaltung des Abietin-, wie auch des Sylvinsäureozonids durch Chromsäureanhydrid in Eisessiglösung verlief ergebnislos. Es resultierten nur Produkte harziger Beschaffenheit.

δ) **Katalytische Hydrierung des Abietinsäureozonids.**

0,5 gr Ozonid wurden in alkoholischer Lösung mit Palladium-Tierkohle als Katalysator hydriert. Es wurden 140 ccm Wasserstoff aufgenommen. Auf 0,5 gr Ozonid berechnen sich, wenn auf eine Molekel 8 Atome Wasserstoff kommen, 128 ccm Wasserstoff. Rechnet man 10% für die herrschenden Bedingungen hinzu, so ergeben sich 140 ccm.

Den Verbrauch dieser 8 Atome Wasserstoff erklärt man sich am einfachsten durch Umsetzung mit den 3 Ozonidsauerstoffatomen und Hydrierung der Aethylenbinduug. Tatsächlich erwies sich das Reaktionsprodukt als Dihydroabietinsäure; es war gegen Permanganatlösung gesättigt und schmolz, auch in Mischung mit früher gewonnener Dihydroabietinsäure, bei 162—164°.

III. Untersuchung des Terpentinöls aus dem Fichtenharz.

a) Bisherige Untersuchungen.

Chemische Untersuchungen über Terpentinöle liegen bereits in großer Zahl vor, jedoch meistens nur solche von Handelswaren, wie amerikanischem, französischem, russischem, griechischem und venetianischem Öl. Über den Ursprung und die Gewinnung des Produktes, die ja beide einen gewissen Einfluß auf die Beschaffenheit und die Zusammensetzung desselben haben, kann bei gekauften Waren natürlich

keine Aussage gemacht werden. So haben es denn einige Forscher unternommen, Terpentinöle zum Gegenstand ihrer Forschung zu machen, die von ganz bestimmten Koniferengattungen stammen und nach einer wohl definierten Arbeitsmethode gewonnen wurden. Die Firma Schimmel & Co.[1]) untersuchte ein Öl, das sie aus dem Harz der Rottanne (Pinus Picea Lk.), aus der Nähe von Neapel bezogen, durch Wasserdampfdestillation gewonnen hatte. Die Ausbeute an Öl betrug 18,3%, das spez. Gewicht 0,866 bei 15° und das optische Drehungsvermögen + 3° 5′. B. Kuriloff[2]) bearbeitete die Terpene des Öles aus dem Harz von Pinus abies. Durch wiederholtes Fraktionieren über metallischem Natrium erhielt der Verfasser zwei Anteile. Der eine siedete bei 154,7° und erwies sich als optisch inaktiv, der andere zeigte ein Siedeintervall von 172—176° und drehte die Schwingungsebene des polarisierten Lichtes um — 40,6°. Der Verfasser kommt zu dem Resultat, daß das Öl aus inaktiven „Terpen“ und dem „linken Isoterpen“ besteht. Klason u. Köhler[3]) isolierten aus dem Harz von Pinus abies (Fichte) aus der Gegend von Stockholm Terpentinöl in etwa 6% Ausbeute, das nach der Destillation über Natrium bei 158—168° siedete. Das spez. Gewicht wurde zu 0,866 und das Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ zu — 10,61° festgestellt. Eine weitere Arbeit auf diesem Gebiet ist die von Aschan[4]), die sich mit den Terpenen der finnländischen Kiefern- (Pinus sylvestris) und Fichtenharze (Pinus abies) beschäftigt. Der Verfasser stellte fest, daß das Öl aus Kiefernharz bei einer Dichte von 0,8657 die spez. Drehung + 20,22°, das aus Fichtenharz gewonnene eine solche von — 7,87° aufweist. Als Bestandteile des Öles aus Pinus

1) Berichte der Firma Oktober 1896. S. 76.

2) J. f. pr. Ch. [2] **45**, 123 [1892].

3) J. pr. Chemie [2] **73**, 347 [1906].

4) B. **39**, 1447 [1906]. Hier ist Pinus sylvestris durch Fichte und Pinus abies durch Tanne übersetzt. Es heißt vielmehr Pinus sylvestris = Kiefer und Pinus abies = Fichte.

sylvestris werden d-Pinen und d-Sylvestren, als die aus Pinus abies l-Limonen und l-Pinen angegeben.

Neuerdings isolierte derselbe[1]) aus dem Öl von Pinus sylvestris einen ungesättigten Terpenalkohol $C_{10}H_{17}OH$, Kadinen- und ein bizyklisches Sesquiterpen; jedoch läßt Aschan die Frage, ob Kadinen selbst in der von 125—130° (9 mm) übergehenden Fraktion vorkomme oder ob sich möglicher Weise sein Hydrochlorid erst bei Addition von Salzsäure bildet, offen. A. W. Schorger[2]) untersuchte das Rohharz der in Florida weit verbreiteten Sandfichte (Pinus clausa, Sarg.). Es besteht aus 18,93 % flüchtigem Öl und 72,3 % Harz. Das Öl zeigte folgende Konstanten: $d_{15} = 0{,}8723—0{,}8725$; $n_D^{15} = 1{,}4767—1{,}4768$; $\alpha_D^{20} = -22{,}49°$ bis $-22{,}88°$ und bestand aus 10 % l-α-Pinen, 10 % l-Camphen und 75 % l-β-Pinen. Als letzte Arbeit auf diesem Gebiet ist die von Henrich[3]) „Über das Terpentinöl aus Pinus sylvestris" aus der Umgebung von Erlangen zu nennen. Der Verfasser wies das Vorhandensein von d-α- und d-β-Pinen in Öl nach, ohne jedoch über das Ergebnis der Untersuchungen der höher siedenden Anteile Mitteilung zu machen.

b) Eigene Untersuchungen.

Das meiner Untersuchung zugrunde liegende Material wurde durch Wasserdampfdestillation der von Methylalkohol befreiten Mutterlaugen der krist. Säuren des Harzes von Picea excelsa gewonnen. Um festzustellen, wieviel Prozent das Terpentinöl im vorliegenden Harze ausmacht, wurden 100 gr frisch gesammeltes Winterharz mit Wasserdampf behandelt. Es resultierten 18,5 gr Öl, somit also ein Terpentinölgehalt von 18,5 %.

Nachdem das Öl (mehrere Wochen) mit geschmolzenem Natriumsulfat getrocknet war, wurde es im hochangesetzten Kolben sechsmal genau durchfraktioniert. Von jeder Frak-

1) C. [1919] I. 284. 2) C. [1915] II. 226.
3) Z. f. ang. Chemie **34**, 363 [1921].

tion wurden die Dichte und das Drehungsvermögen bestimmt. Die einzelnen Fraktionen verteilen sich nach folgender Tabelle.

Tabelle I.

Fraktion	gr Öl	Spez. Gew d_{20}	Opt. Dreh. α_D
150—155°	0,95 gr		
155—158°	2,7 gr	0,830	
158—160°	3,6 gr	0,852	
160—162°	22,5 gr	0,853	— 13° 26′
162—163°	26,4 gr	0,8635	— 13° 55′
163—164°	24,8 gr	0,866	— 14° 15′
164—166°	25,5 gr	0,867	— 14° 30′
166—168°	20,7 gr	0,868	— 15° 5′
168—170°	7,5 gr	0,868	— 15° 18′
170—172°	3,8 gr	0,868	
172—175°			
175—176°	0,5 gr		

Wie wir sehen, siedet der Hauptteil des Öles in dem Intervall 160—168°.

Sämtliche Fraktionen drehen die Schwingungsebene des polarisierten Lichtes nach links, jedoch nicht so erheblich wie das französische Terpentinöl (Pinus maritima).

Zum Vergleich wurde eine Probe des letzteren durchfraktioniert.

Tabelle II.

Fraktion	gr Öl	Dichte d_{25}	Drehung α_D
157—159°	17 gr	0,863	— 31° 7′
159—161°	12 gr		
161—163°	3 gr		

Um die verschiedenen Terpene der einzelnen Fraktionen näher zu charakterisieren, versuchte ich zunächst,

aus den verschiedensten Fraktionen durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in den vollkommen wasserfreien und gut abgekühlten Kohlenwasserstoff Hydrochloride zu erhalten.

So wurden aus den Fraktionen 155—158°, 158—160° und 160—162° normaler Weise Hydrochloride erhalten, die nach Abfiltrieren und Umkristallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 125° zeigten. Wallach[1]) gibt für Pinenhydrochlorid (= Bornylchlorid) 125—126° an.

Wesentlich anders verhielten sich die Fraktionen 162—163°, 163—164° und 166—168°. Beim Einleiten des Salzsäuregases nahm das Öl eine schwache Permanganatfarbe an, die nach einiger Zeit in braun überging. Selbst nach mehrstündigem Einleiten konnte ich keine Ausscheidung von Hydrochloriden wahrnehmen. Erst beim Abkühlen in einer Kältemischung setzte eine Kristallisation ein. Beim Abfiltrieren schmolz ein Teil des kristallinen Produktes auf dem Filter, jedoch blieb ein geringer Teil vom Smp. 112—113° zurück. Durch Abkühlen der Mutterlaugen erhielt ich wieder Kristalle, die aber schon bei gewöhnlicher Temperatur flüssig wurden. Der Grund für die letzte Erscheinung ist wohl darin zu suchen, daß beim Behandeln von β-Pinen mit Chlorwasserstoff nach Wallach[2]) ein Gemenge von Bornylchlorid mit Dipentendichlorhydrat entsteht. Ein Gemenge dieser beiden Verbindungen besitzt aber nach Tilden[3]) einen sehr niedrigen Schmelzpunkt, sogar so niedrig, daß schon ein Schmelzen bei Zimmertemperatur eintritt.

Fraktion 170—175° zeigte beim Sättigen mit Salzsäuregas wieder die braune Farbe. Durch Kühlung in einer Kältemischung schied sich das Hydrochlorid in guter Ausbeute ab. Die schuppenförmigen Kristalle schmolzen

---

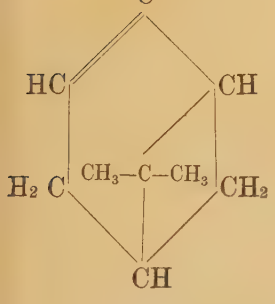
1) Wallach, Terpene u. Kampher, 2. Aufl. S. 237.
2) „ „ „ „ 2. „ S. 245.
3) B. **12**, 1131 [1879].

bei 49—50°. Hiernach scheint Dipentendichlorhydrat vorzuliegen (Wallach[1]), Smp. 49—50°).

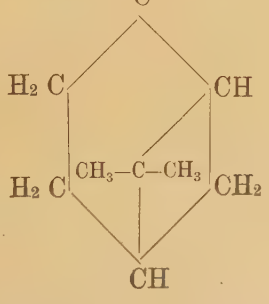
Der endgültige Nachweis des α-Pinens in den niedrig siedenden Fraktionen wurde mit Hilfe des Nitrosochlorids (Wallach)[2]) geführt. 1 ccm Pinen (Sdp. 155—158°) wurde mit 1,5 ccm Äthylnitrit und 2,5 ccm Eisessig gut gemischt und in eine Kältemischung gesetzt. Andererseits wurden von einer stark abgekühlten Mischung von 5 ccm roher konz. Salzsäure und 5 ccm Eisessig 2,5 ccm tropfenweise zu der ersten Mischung gegeben und gut umgeschwenkt. Nach 1/4 Stunde fiel das Nitrosochlorid aus, welches abgesaugt und mit Alkohol gewaschen wurde. Das trockene Produkt schmolz bei 112—113°. Wallach gibt den Smp. 103° an, jedoch fand Aschan[3]) ebenfalls 112—113°. Der letztere führte das Nitrosochlorid in bekannter Weise in Nitrosopinen über und erhielt ein Produkt, dessen Schmelzpunkt mit dem von Wallach ermittelten Wert 132° gut übereinstimmt. Leider war es mir bei der geringen Menge nicht möglich, ebenfalls diese Überführung vorzunehmen.

Nach Dichte, Schmelzpunkt des Hydrochlorids und Nitrosochlorides zu urteilen, ist die Anwesenheit von α-Pinen (I) in dem niedrig siedenden Anteil des Öles aus Picea excelsa bewiesen.

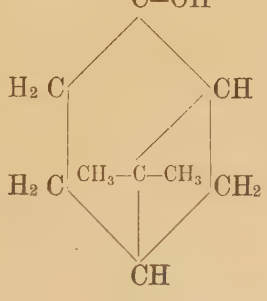
I.



II.



III.



1) Wallach, Terpene und Kampher S. 278.

2) Ann. **245**, 252 [1888]. 3) B. **39**, 1449 [1906].

Um die Anwesenheit von β-Pinen (II) zu beweisen, wurde versucht, das Terpen zu Nopinsäure[1]) (III) zu oxydieren. Es wurden von den 3 Fraktionen, 160—162°, 162—163° und 163—164°, je 4 gr Öl unter denselben Bedingungen mit je 9,5 gr Kaliumpermanganat und 2 gr Natriumhydroxyd in 120 ccm Wasser unter lebhaftem Schütteln oxydiert. Die Flüssigkeiten erwärmten sich erheblich und die Permanganatfarbe war in etwa 25 Minuten völlig verschwunden. Nachdem Wasserdampf durch die Lösungen geblasen war, um nicht angegriffenes Öl zu entfernen, wurde filtriert und das Filtrat unter Kohlensäureeinleiten eingeengt. Beim Erkalten schied sich das schwerlösliche Natriumsalz aus, das aus Alkohol umkristallisiert wurde. — Es wurden erhalten aus:

Fraktion 160—162° — 0,5 gr nopinsaures Natrium
„ 162—163° — 1,4 gr „ „
„ 163—164° — 1,2 gr „ „

Das nopinsaure Natrium wurde in der 40fachen Menge Wasser gelöst, die erkaltete Lösung mit genau ausreichender Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt und die Flüssigkeit ausgeäthert. Nach Verdampfen des Äthers kristallisierte aus Benzollösung die Nopinsäure in zu Büscheln vereinigten Nadeln aus.

Nopinsäure aus Fraktion 160—162° Smp. 126°
„ „ „ 162—163° „ 125—126°
„ „ „ 163—164° „ 126°.

β-Pinen ist hierdurch einwandfrei nachgewiesen.

Da die zwischen den Pinen- einerseits und den Limonen-Dipenten-Fraktionen anderseits liegenden Anteile sehr groß waren, wurde nochmals drei Mal hintereinander fraktioniert destilliert. Die Pinen- und auch die höher siedenden Anteile nahmen etwas zu, im übrigen machten die dazwischen liegenden Fraktionen doch einen erheblichen Bestandteil des gesamten Terpentinöls aus. Die Dichten wurden nochmals ermittelt und darauf die Molekularrefraktionen der Fraktionen 162—163°, 175—176° und 166—168° bestimmt.

1) Ann. **356**, 228—229 [1907].

Fraktion 162—163°.

$d_{20} = 0{,}8635$, $n_D = 1{,}47263$, Molrefraktion = 44,20. Theoretisch ermittelt wurde für β-Pinen $C_{10}H_{16}$ 44,511, wobei 1,733 für die Aethylenbindung, vermehrt um 0,600 für deren semizyklische Lage und 0,400 für den Viering in Rechnung gezogen wurden. Wallach ermittelte für synthetisches β-Pinen Sdp. 162—164°, $d_{20} = 0{,}866$, $n_D = 1{,}4724$ eine Molrefraktion von 44,01.

Fraktion 175—176°.

$d_{20} = 0{,}845$; $n_D = 1{,}47634$. Molrefraktion gefunden: 45,47. $C_{10}H_{16}F_2$ berechnet: 45,244.

Der theoret. Wert wurde für Limonen oder Dipenten bestimmt. Es wurden für 2 Aethylenbindungen 3,466 in Anrechnung gebracht. Nach Semmler hat Limonen $d_{20} = 0{,}846$, Sdp. 175°; $n_D = 1{,}475$.

Fraktion 166—168°.

Ich ermittelte $d_{20} = 0{,}865$; $n_D = 1{,}47644$.

Molrefraktion = 44,42.

Die gefundene Molrefraktion liegt zwischen den Werten, die für die bei 162—163° und 175—176° siedenden Anteile bestimmt wurden. Allerdings nähert sich der Wert dem des für β-Pinen gefundenen. Es wird also noch ein beträchtlicher Teil β-Pinen in dieser Fraktion vorliegen. Trotzdem aber ist die Möglichkeit vorhanden, daß Kamphen oder ein neues Terpen (Aschan)[1]) beigemischt ist, dessen Siedepunkt zwischen dem des β-Pinens und Limonens bezw. Dipentens liegt.

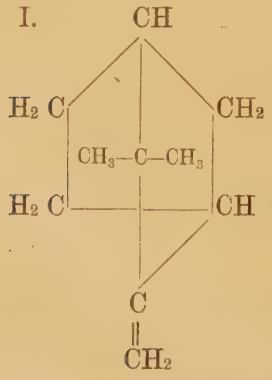
Der Nachweis des Kamphens im Terpentinöl ist direkt nicht zu führen, da der Siedepunkt desselben zwischen denen der beiden Pinene liegt. Seine Gegenwart, und zwar die der linksdrehenden Modifikation, wurde von Schimmel & Co.[2]) durch Behandeln der von 160—161° siedenden Anteile eines amerikanischen Öls ($d_{20} = 0{,}869$, $\alpha_D = +1^\circ 16'$) mit Eisessig und Schwefelsäure nach dem Bertramschen[3]) Verfahren

1) C. I. [1919] 284. 2) Berichte der Firma Oktober 1897, S. 68. 3) J. pr. Chem. [2]. **49**, 1 [1894].

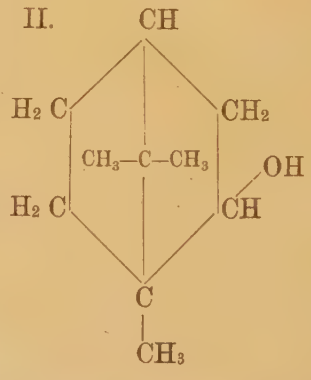
dargetan. Es resultierte Isobornylacetat, das beim Verseifen Isoborneol lieferte (Phenylurethan Smp. 138°). Da weder vollkommen reines α- noch β-Pinen nach diesem Verfahren Isoborneol liefern, so ist die Bildung dieses Körpers auf Kamphen zurückzuführen. Ich verwendete für diese Untersuchung 6 gr meiner Fraktion 160—162°, die ich nach Zugabe von 18 gr Eisessig und 1,2 gr konz. Schwefelsäure 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzte. Beim Verdünnen mit Wasser schieden sich neben Öl nur einige Flöckchen fester Substanz ab, die aber wegen der Löslichkeitsverhältnisse kein Isoborneol sein konnten.

Im übrigen hatte sich, wie zu erwarten stand, aus dem Pinen dem Geruch nach Terpinen gebildet. Ob in diesem Terpinen Kamphen gelöst war, habe ich nicht festgestellt. Eine Probe griechisches Terpentinöl, das mir freundlicher Weise von Herrn Prof. Wienhaus zur Verfügung gestellt wurde, ergab nach derselben Methode verarbeitet dasselbe Resultat. Tatsächlich ist auch früher in diesem Terpentinöl nie Kamphen nachgewiesen worden. Um andererseits eine Gewähr zu haben, daß ich die Reaktionsbedingungen richtig gewählt hatte, unterwarf ich eine Probe Kamphen (I) derselben Behandlung. Die Ausbeute an Isoborneol (II) war ausgezeichnet.

I.

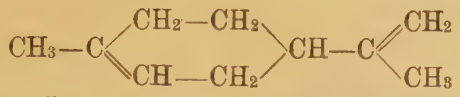


II.



Um zu entscheiden, ob in Fraktion 175—176° Limonen

(III) oder Dipenten vorliegt, wurde das optische Verhalten geprüft.

III. 

0,3854 gr Öl wurden zu 10 ccm mit Äther verdünnt. Ich fand $\alpha_D = -35'$; $[\alpha]_D = -15{,}127^0$. Berücksichtigt man die Linksdrehung, obwohl sie ja auch schwach ist, so besteht die genannte Fraktion aus einem Gemisch von l-Limonen mit Dipenten (= rac. Limonen).

Der Kolbenrückstand, ein braunes Öl, das von der Destillation (Tab. I) zurückgeblieben war, wurde im Claisenkolben dreimal bei 13 mm Druck fraktioniert, da unter Atmosphärendruck sich Wasserabspaltung durch lebhaftes Knattern bemerkbar machte. Die bis 100° bei 13 mm Druck übergehenden Anteile wurden nunmehr unter normalem Luftdruck fraktioniert. Es verteilte sich das Öl wie folgt.

Tabelle III.

Fraktion	d_{20}	α_D	gr
162—164°	0,865	— 13° 30′	8 gr
165—170°	0,868	— 14° 58′	5 gr
170—175°	0,868		2,5 gr
175—176°			1,2 gr
176—180°			2,5 gr
180—190°			
190—200°			

Der Rest des Öles wurde unter vermindertem Druck (15 mm) noch zweimal durchdestilliert.

115—120°
130—140° $d_{20} = 0{,}953$ } 3,5 gr Öl.
140—156°

Da Geruch, Dichte und Siedeverhalten auf das von

Blumann und Zeitschel[1]) bearbeitete Gemisch von Verbenol und Verbenon hinwiesen, wurde eine Probe (Sdp. 130—140° bei 15 mm) mit Semikarbazidmischung und Methylalkohol behandelt. Nach einigen Tagen schied sich ein kristallines Semicarbazon ab, das bei 210° schmolz. Der Schmelzpunkt stimmt mit dem von Blumann und Zeitschel angegebenen leidlich überein, so daß hiermit das Vorhandensein des Verbenons im Terpentin von Picea excelsa bewiesen ist. Höchstwahrscheinlich sind Verbenol und Verbenon auch im Fichtenharz durch Autoxydation des α-Pinens entstanden, wodurch dessen geringe Menge im Terpentinöl erklärt wird[2]).

IV. Para-Cumarsäure als Bestandteil des Fichtenharzes.

Bei der Wasserdampfdestillation, die zwecks Gewinnung von Terpentinöl aus den von Methylalkohol befreiten Mutterlaugen der ursprünglichen Fichtenharzsäure angestellt war, blieb im Kolben über dem geschmolzenen Kolophonium eine milchig getrübte Flüssigkeit zurück, die abgetrennt und heiß filtriert wurde. Nach dem Erkalten schieden sich Kriställchen ab, die sich zu kleinen Kugeln zusammengeballt hatten. Nach Umkristallisieren aus Methylalkohol und heißem Wasser wurde das Produkt analysenrein erhalten und schmolz dann bei 207°. Die Substanz reagierte stark sauer, erteilte in alkoholischer Lösung Eisenchlorid eine dunkelbraune Färbung und erwies sich gegen Permanganat als stark ungesättigt.

---

1) Ber. **46**, 1178 [1913].

2) Durch die vorhin erwähnte Wasserabspaltung kann ein Teil des Verbenols in Verbenen übergegangen sein, das nach Blumann und Zeitschel (Ber. 54, 887 [1921]) bei 158—159° siedet. Hierdurch erklärt sich das nachträgliche Auftreten niedrig siedender Anteile (Tabelle III), nachdem solche vorher schon aus dem Terpentinöl abdestilliert waren.

Analyse:

4,443 mg Subst.: 10,670 mg CO_2, 1,98 mg H_2O[1])

0,1404 gr Subst.: 0,3387 gr CO_2, 0,0623 gr H_2O.

$C_9H_8O_3$. Ber.: 65,8 % C; 4,9 % H.

Gef.: I. 65,5 % C; 4,987 % H.

II. 65,79 % C; 4,965 % H.

Die Eisenchloridreaktion ließ auf das Vorhandensein einer OH-Gruppe im Molekül schließen und so führte ich die quantitative Bestimmung der OH-Gruppen nach der von Tschugaeff-Zerewitinoff angegebenen Methode aus:

Lösungsmittel: Pyridin.

Temperatur: 20° Celsius.

Luftdruck: 754 mm.

0,032 gr Subst.: 9,6 ccm abgeles. Gasvolumen

8,481 ccm reduz. „

Gef.: 20,4 % OH.

0,0325 gr Subst.: 10 ccm abgeles. Gasvolumen

8,834 ccm reduz. „

Gef.: 20,76 % OH.

$C_9H_8O_3$ (2 OH-Gruppen) berechnet 20,7 % OH.

Nach Schmelzpunkt, Analyse, Verhalten gegen Permanganat und OH-Gruppengehalt zu urteilen, liegt Cumarsäure vor.

Um zu entscheiden, welche von den Isomeren der Cumarsäure vorliegt, wurden 2 gr Säure in ätherischer Lösung mit Palladium-Tierkohle als Katalysator hydriert. Die Säure nahm 330 ccm Wasserstoff auf. Theoretisch erforderlich waren 273 ccm. Vom Katalysator abgetrennt und von überschüssigem Äther befreit, erwies sich die Säure gegen Permanganat als gesättigt. Nach Umkristallisieren aus Methylalkohol schmolz die Dihydrocumarsäure bei 128°, welcher Schmelzpunkt mit dem für p-Hydrocumarsäure (Phloretinsäure) genau übereinstimmt. Die o-Hydrocumarsäure (Melilotsäure) schmilzt bei 82—83°.

1) Die Mikroanalyse wurde von Dr. ing. Schoeller, Tübingen, ausgeführt.

Analyse:

0,823 gr Silbersalz: 0,3248 gr Ag.

$C_9 H_{10} O_3$ Ag. Ber.; 39,53 % Ag.

Gef.: 39,47 % Ag.

Zweifellos ist also im Fichtenharz von Picea excelsa Para-Cumarsäure vorhanden.

Um festzustellen, ob die Cumarsäure im Harz teilweise verestert vorliegt, wurden 50 gr Kolophonium, aus dem schon durch Wasserdampfdestillation und Auskochen mit Wasser Cumarsäure gewonnen war, in 100 ccm Alkohol gelöst und mit 9 gr Ätznatron eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Sodann wurde Wasserdampf hindurchgeblasen, der Kolbenrückstand mit Schwefelsäure angesäuert und die über dem Kolophonium stehende Flüssigkeit heiß abfiltriert. Aus der erkalteten Lösung schied sich noch eine geringe Menge Para-Cumarsäure (Smp. 208—210°) aus.

Wie ich nachträglich gewahrte, wurde die Para-Cumarsäure bereits in verschiedenem Harz aufgefunden. Die erste Mitteilung findet sich in einer Abhandlung von Berlin[1]), die sich mit dem Kauharz beschäftigt. Der Verfasser stellte die Anwesenheit einer Säure fest, die nach Beschreibung wohl mit der Cumarsäure identisch ist, als solche jedoch nicht erkannt wurde. Bamberger[2]) fand Para-Cumarsäure im Überwallungsharz der Kiefer und Fichte, das sich in besonderen Klumpen aus dem Narbengewebe absondert und von dem eigentlichen Flußharz äußerlich und auch chemisch verschieden ist. Durch Auskochen des Harzes mit Wasser und durch Kochen mit Kali, nachheriges Ansäuern und Ausäthern wurde das Produkt gewonnen. Die Para-Cumarsäure liegt demnach teils als freie Säure, teils als Pinoresinolcumarsäureester

1) Ann. **52**, 407 [1844].
2) Mon. **12**, 441 [1891].
„ **15**, 505 [1894].
„ **18**, 481 [1897].

vor. Nach Tschirch[1]) findet sich die Cumarsäure auch in Aloëarten, nach Bamberger[2]) auch im Acaroid.

V. Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Die spez. Drehung der Harzsäuren erfährt mit Zunahme der Konzentration eine Abnahme.

2. Durch Einwirkung von Alkali und durch längeres Erhitzen wird das Drehungsvermögen der ursprünglichen Harzsäuren ganz beträchtlich herabgemindert.

3. Es ist endgültig entschieden worden, daß die Abietinsäure eine einfach ungesättigte Säure ist

a) durch Hydrierung zu Dihydrosäure $C_{20}H_{32}O_2$,

b) durch das Sauerstoff-Anlagerungsprodukt bei der Autoxydation

$$C_{17}H_{29}\left[\begin{matrix}>C-O\\ |\quad |\\ >C-C\end{matrix}\right].COOH,$$

c) durch Bildung eines normalen Ozonids

$$C_{17}H_{29}\left[\begin{matrix}>C-O\\ |\quad \diagdown\\ >C-O\end{matrix}\begin{matrix}\\ \\ O\diagup\end{matrix}\right].COOH.$$

4. Durch Behandeln mit Halogenwasserstoff geht die Abietinsäure (Smp. 152—153°; $[\alpha]_D = -89{,}33^0$) in ihr Isomeres, die zweifach ungesättigte Sylvinsäure, über (Smp. 168—170°; $[\alpha]_D = -81{,}33^0$). Diese ist offenbar identisch mit den entsprechenden Produkten aus amerikanischem Kolophonium und franz. Galipot.

Beweis für das Vorhandensein von 2 Äthylenbindungen:

a) durch Hydrierung zur Tetrahydrosäure $C_{20}H_{34}O_2$ (Smp. 165—170° und $[\alpha]_D = +21^0$),

b) durch Oxydation mit Kaliumpermanganat zur Tetrahydroxysylvinsäure $C_{20}H_{30}O_2(OH)_4$,

---

1) Tschirch, Harze und Harzbehälter. S. 282 f.

2) Mon. **14**, 333 [1893].

c) durch das Sauerstoff-Anlagerungsprodukt bei der Autoxydation

$$C_{15}H_{29}\left[\begin{matrix}>C-O\\ |\quad |\\ >C-O\end{matrix}\right].COOH,$$

d) durch Bildung eines normalen Diozonids

$$C_{15}H_{29}\left[\begin{matrix}>C-O\\ |\quad |\diagdown O\\ >C-O\end{matrix}\right].COOH.$$

5. Als Abbauprodukte der Sylvinsäure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat wurden neben Tetrahydroxysylvinsäure Propion- und Isobuttersäure erhalten. Die Spaltung des Sylvinsäureozonids ergab ebenfalls Isobuttersäure.

6. Aus dem Ozonid ließ sich durch Hydrierung der Sauerstoff herausnehmen. An seiner Stelle addierte sich Wasserstoff an die Äthylenbindung.

7. Im Terpentinöl, das 18,5 % des Fichtenharzes betrug, wurde l-α-Pinen, viel l-β-Pinen, wenig l-Limonen, Dipenten, l-Verbenol und l-Verbenon ermittelt. Camphen ließ sich nicht nachweisen.

8. Para-Cumarsäure findet sich nicht nur im Überwallungsharz, sondern auch im Flußharz der Fichte. Der größte Teil der Säure liegt frei vor, der geringere Teil verestert.

Lebenslauf.

Ich, Louis Wilhelm Hermann Engelhardt, wurde als Sohn des Zigarrenfabrikanten Julius Engelhardt am 20. Februar 1898 zu Uslar im Solling (Prov. Hannover) geboren. Nach dem Besuche der Bürgerschule in Uslar trat ich in das Gymnasium Corvinianum zu Northeim ein und besuchte dann das Realgymnasium zu Einbeck, das ich im Dezember 1916 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Seit dem Zwischensemester 1919 gehörte ich der Universität Göttingen an, wo ich meine Doktorarbeit unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Wienhaus anfertigte.

Ich habe Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren besucht: Windaus, Wienhaus, Borsche, Kötz, Tammann, Coehn, Pohl, von Traubenberg, Zsigmondy, Ehrenberg, Koch †, Oertmann, Hilbert.

Allen meinen verehrten Lehrern bin ich zu aufrichtigem Dank verpflichtet.